PRÄPARATIVE UND IR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN STICKSTOFF-JOD-VERBINDUNGEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Rolf Minkwitz
aus Berlin

1970

PRÄPARATIVE UND IR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN STICKSTOFF-JOD-VERBINDUNGEN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Rolf Minkwitz
aus Berlin

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter: Professor Dr. J. Jander
2. Gutachter: Professor Dr. J. Fuchs

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1970

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut
für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin
unter Leitung von Herrn Professor Dr. J. J a n d e r
ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. J. J a n d e r ,
bin ich für die großzügige Förderung meiner Arbeit, für die
stets anregenden Diskussionen und für die Freiheit in der
Arbeitsführung sehr dankbar.

Weiter gilt mein Dank allen Kollegen, die mir bei aufgetre-
tenen Problemen hilfreich zur Seite standen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546510_0030

Inhaltsverzeichnis

		Seite
ALLGEMEINER TEIL		1
1.	Einführung und Problemstellung	1
2.	Untersuchungen am Stickstofftrijodid-Ammoniak-System	3
2.1.	Bisherige Ergebnisse	3
2.2.	Ergebnisse bei präparativen Arbeiten mit Stickstofftrijodid-x- und -y-Ammoniak	5
2.2.1.	Ein schwarzes Zwischenprodukt bei der Darstellung von Stickstofftrijodid-x-Ammoniak aus Jod(I)-Verbindungen	7
2.2.2.	Versuche zur Adduktbildung am schwarzen Stickstofftrijodid-y-Ammoniak	8
2.3.	IR-spektroskopische Messungen am Beckman-IR-10-Gerät und ihre Deutung	10
2.3.1.	Allgemeines	10
2.3.2.	Das IR-Spektrum von Stickstofftrijodid-x-Ammoniak	14
2.3.3.	Das IR-Spektrum von Stickstofftrijodid-y-Ammoniak	15
2.3.4.	Vergleich der in dieser Arbeit erhaltenen Absorptionsbanden von Stickstofftrijodid-x-Ammoniak und Stickstofftrijodid-y-Ammoniak mit früheren IR-Messungen an diesen Verbindungen	16
2.4.	IR-spektroskopische Messungen am Beckman-IR-11-Gerät und ihre Deutung	17
2.4.1.	Allgemeines	17
2.4.2.	Das IR-Spektrum von Stickstofftrijodid-3-Ammoniak zwischen 600 und 35 cm^{-1}	18

Seite

2.4.3. Das IR-Spektrum von Stickstofftrijodid-x-Ammoniak zwischen 600 und 35 cm^{-1} 21

2.4.4. Das IR-Spektrum von Stickstofftrijodid-y-Ammoniak zwischen 600 und 35 cm^{-1} 23

2.4.5. Allgemeiner Vergleich der Absorptionsbanden der Stickstofftrijodid-Ammoniakate 26

2.4.6. Zuordnung der Absorptionsbanden des Stickstofftrijodid-3-Ammoniak 26

2.4.7. Diskussion der Absorptionsbanden des Stickstofftrijodid-x-Ammoniak 30

2.4.8. Diskussion der Absorptionsbanden des Stickstofftrijodid-y-Ammoniak

2.5. Zusammenfassung und Deutung der Ergebnisse 32

3. Über die Reaktionen von polyvalenten aromatischen Jod-Verbindungen mit flüssigem Ammoniak 35

3.1. Allgemeines 35

3.2. Theoretische Betrachtungen über die Existenz eines Phenyljodosoimins 35

3.3. Allgemeine Darstellungsmöglichkeiten für ein Phenyljodosoimin 38

3.3.1. Transaminierung von Jodosobenzol mit Triphenylphosphinimin 39

3.3.2. Die Reaktion von Jodbenzol mit Ammoniak 40

3.3.3. Die Reaktion von Phenyljoddichlorid mit Ammoniak 40

3.3.4. Die Reaktion von Phenyljoddiacetat mit Ammoniak 41

3.3.5. Die Reaktion von Phenyljoddifluorid mit Ammoniak 43

3.3.6. Die Reaktion von Phenyljoddifluorid mit Äthylamin 44

Seite

3.3.7. Die Reaktion von Jodosobenzol mit Ammoniak 47

3.3.8. Die Reaktion von Jodobenzol mit Ammoniak 48

3.3.9. Die Reaktion von Phenyljoddofluorid mit Ammoniak 49

3.3.10. Die Reaktion von Diphenyljodoniumbromid mit Ammoniak 50

3.4. Zusammenfassung der Reaktionen von polyvalenten aromatischen Jodverbindungen mit Ammoniak 50

EXPERIMENTELLER TEIL 52

4. Apparativer Teil 52

4.1. Die Tieftemperaturküvette 52

4.1.2. Mechanische Verbesserungen an der Bayersdorferschen Tieftemperaturküvette 52

4.1.3. "Nujol"-Spektren bei tiefen Temperaturen 56

4.1.4. Handhabung der Tieftemperaturküvette 58

4.2. Das Reaktionsgefäß für die Darstellung von Stickstofftrijodid-x-Ammoniak 60

5. Präparativer Teil 62

5.1. Darstellung der verschiedenen Stickstofftrijodid-Ammine 62

5.1.1. Darstellung von Stickstofftrijodid-1-Ammoniak 62

Seite

5.1.2. Darstellung von Stickstofftrijodid-3-Ammoniak 62

5.1.3. Darstellung von Stickstofftrijodid-x-Ammoniak 62

5.1.4. Darstellung von Stickstofftrijodid-y-Ammoniak 62

5.2. Präparation der Proben für IR-Aufnahmen bei tiefen Temperaturen 64

5.3. Darstellung der polyvalenten Jodverbindungen 65

5.3.1. Darstellung von Phenyljoddichlorid 65

5.3.2. Darstellung von Jodosobenzol 65

5.3.3. Darstellung von Jodobenzol 66

5.3.4. Darstellung von Phenyljoddifluorid 66

5.3.5. Darstellung von Phenyljodofluorid 67

5.3.6. Darstellung von Phenyljodoacetat 67

5.3.7. Darstellung von Diphenyljodoniumbromid 68

5.3.8. Darstellung von Triphenylphosphinimin 68

LITERATURVERZEICHNIS 70

ALLGEMEINER TEIL

1. Einleitung und Problemstellung

In den letzten Jahren wurden in dem Arbeitskreis von J. Jander auf dem Gebiet der Stickstoff-Jod-Chemie entscheidende Fortschritte erzielt. So konnte das sehr alte Problem der Zusammensetzung (1) und der Struktur (2) des Jodstickstoffs geklärt werden.

Im Rahmen dieser Untersuchungen fanden J. Jander, E. Schmid (1,3) und U. Engelhardt (4,5) bei tiefen Temperaturen einen roten Stoff, der nach ihrer Meinung eine neue Stickstoff-Jod-Verbindung - das Monojodamin-1-Ammoniak - darstellt.

Auch bei Th. Seliwanov (6), F. D. Chattaway (7) und E. Roederer (8) sind schon Hinweise auf ein Monojodamin zu finden, aber keiner der Autoren konnte konkrete Beweise für die Existenz dieser Verbindung liefern. Es werden auch viele Reaktionen des Jodstickstoffs mit organischen Verbindungen über die reaktive Zwischenstufe eines Monojodamins (9) verlaufend angenommen.

An die jüngsten Ergebnisse der Chemie des Jodstickstoffs knüpft jetzt die vorliegende Arbeit an. Ihr Ziel war es, größere Mengen der neuen Stickstoff-Jod-Verbindung herzustellen und weitere Beweise für ihre Identifizierung als Monojodamin zu liefern.

Es wurde dabei hauptsächlich an infrarot-spektroskopische Messungen bei tiefen Temperaturen gedacht. Hierzu mußte die experimentelle Voraussetzung geschaffen werden. Sie bestand darin, eine Methode zum Vermessen von Feststoffen zu finden, die nur bei tiefen Temperaturen gehandhabt werden dürfen.

Trotz zahlreicher Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Tieftemperaturspektroskopie sind in der Literatur über dieses spezielle Problem keine Hinweise zu finden. Da die Messungen wegen der bei Stickstoff-Jod-Verbindungen zu erwartenden Bandenlage im langwelligen Infrarot durchgeführt werden sollten, war noch zusätzlich die Frage nach dem hier zu verwendenden Fenstermaterial zu lösen.

In dem zweiten Teil der Arbeit wurde versucht, neue organische Derivate des Monojodamins herzustellen, um so die Eigenschaften des monojodierten Ammoniaks näher kennenzulernen.

2. Untersuchungen am Stickstofftrijodid-Ammoniak-System

2.1. Bisherige Ergebnisse

J. Jander und E. Schmid (1) konnten durch tensimetrische Messungen in Verbindung mit Debye-Scherer-Aufnahmen zeigen, daß Stickstofftrijodid nur in Form von zwei Amminen existiert. Unterhalb - 25° C unter Ammoniakatmosphärendruck ist das grüne Stickstofftrijodid-3-Ammoniak beständig. Es geht bei Temperaturerhöhung in das schwarze Stickstofftrijodid-1-Ammoniak über. In flüssigem Ammoniak ist bei tiefen Temperaturen Stickstofftrijodid-3-Ammoniak schwer löslich und zersetzt sich äußerst langsam in Ammoniumjodid und Stickstoff. Bei Zimmertemperatur in einem Autoklaven steigt seine Löslichkeit unter Bildung einer braunen Lösung stark an. Sie ist nicht beständig und zersetzt sich ebenfalls zu Ammoniumjodid und Stickstoff.

J. Jander und E. Schmid interpretierten diesen Befund in der Weise, daß die Zersetzung von Stickstofftrijodid in flüssigem Ammoniak über ein instabiles, bisher unbekanntes Mono- oder Dijodamin verläuft. Hinweise für die stoffliche Existenz einer solchen Verbindung ergeben folgende Umsetzungen:

1. Versetzt man Stickstofftrijodid im Molverhältnis 1 : 3 bei - 78° C mit in flüssigem Ammoniak gelöstem Kaliumamid, dann bildet sich sofort eine rote Lösung, die nach einiger Zeit unter Stickstoff-Entwicklung verblaßt. Der Reaktionsmechanismus (10) wird über ein rotes Kaliumsalz des Monojodamins formuliert.

$$NJ_3 + 3KNH_2 \longrightarrow 3K^+NHJ^- \longrightarrow 3KJ + 2NH_3 + N_2 \quad (1)$$

2. Eine farblose Ammoniaklösung, die mit Stickstofftrijodid-3-Ammoniak gesättigt ist, verfärbt sich beim Abschrecken mit flüssigem Stickstoff purpurrot.

Es gelang dann J. Jander und U. Engelhardt (4), diesen roten Stoff durch Absublimieren von festem Ammoniak aus den abgeschreckten Lösungen in sehr kleinen Mengen bei - 90° C zu isolieren. Seine Analyse liefert ein Stickstoff-Jod-Verhältnis, das in den Grenzen von N : J = 1,7 - 2,5 : 1 liegt. Beim Abpumpen der roten Verbindung bei ~ - 100° C entsteht ein schwarzer Stoff, der ziemlich genau ein Stickstoff-Jod-Verhältnis von 1 hat. Aus den Verhältnisanalysen und aus IR-Messungen am roten Stoff im N-H-Bereich folgerten die Autoren, daß hier ein Monojodamin-1-Ammoniak vorliegt, während es sich bei der schwarzen Verbindung um reines Monojodamin handeln soll. In Ergänzung zu ihren Ergebnissen gaben J. Jander und U. Engelhardt (11) ein Reaktionsschema an, das Jod und Ammoniak über Monojod- und Dijodamin mit Stickstofftrijodid ins Gleichgewicht setzt. Mit diesem Gleichgewicht können sie die Bildung und Zersetzung des Stickstofftrijodids und seine Reaktionen mit organischen Verbindungen in sehr plausibler Weise erklären.

Die rote Stickstoff-Jod-Verbindung läßt sich nach J. Jander und U. Engelhardt (4) auch aus einigen positiv einwertigen Jod-Verbindungen in einer Chloroform-Ammoniak-Mischphase bei - 80 bis - 90° C gewinnen. In der dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit (12) wurde dann die Umsetzung von Dipyridin-jod(I)-nitrat in Chloroform-Ammoniak bei - 90° C untersucht. Es entsteht ein purpurroter Niederschlag, der, nachdem Ammoniumnitrat und Pyridin mit Chloroform-Ammoniak und überschüssiges Lösungsmittel mit Äther-Pentan weggewaschen worden ist, ebenfalls ein Stickstoff-Jod-Verhältnis von 1,5 - 2,6 : 1 hat. Die rote Verbindung läßt sich durch Abpumpen oder Erwärmen auf - 74° C ebenfalls in einen schwarzen Stoff umwandeln, dessen Stickstoff-Jod-Verhältnis von 1 sich gut reproduzieren läßt.

Auf Grund der ähnlich schwankenden Analysenwerte der nach zwei verschiedenen Verfahren hergestellten roten Verbindungen und auf Grund ihrer Neigung, in schwarze Stoffe jeweils

gleicher Zusammensetzung überzugehen, kann mit Sicherheit angenommen werden, daß die beiden roten Stickstoff-Jod-Verbindungen miteinander identisch sind. Das bedeutet, daß sich auch die beiden schwarzen Stoffe entsprechen.

Die rote Verbindung soll in dieser Arbeit als Stickstofftrijodid-x-Ammoniak und die schwarze als Stickstofftrijodid-y-Ammoniak bezeichnet werden. Diese Bezeichnungsweise ergibt sich aus den nun zu besprechenden Ergebnissen. Speziell werden die Unbekannten x und y verwendet, weil der bisher bekannte Addukt-Ammoniak-Gehalt nur einen Mittelwert darstellt, der später durch einen tensimetrischen Abbau genauer festgelegt werden soll.

2.2. Ergebnisse bei präparativen Arbeiten mit Stickstofftrijodid-x- und -y-Ammoniak

Für die beabsichtigten Umsetzungen wurden größere Mengen von Stickstofftrijodid-x-Ammoniak benötigt, als sich nach dem von J. Jander und U. Engelhardt (4) angewendeten Verfahren gewinnen lassen.

Es wurden Jod(I)-Verbindungen in einer Chloroform-Ammoniak-Mischphase umgesetzt, weil hier die Ausbeute bis auf einige Gramm gesteigert werden kann. Da für IR-spektroskopische Untersuchungen eine hohe Reinheit der Substanzen erforderlich ist, seien noch einige zusätzliche Überlegungen angeführt.

Als Jod(I)-Verbindung sollte Jodbromid anstelle von Dipyridinjod(I)-nitrat verwendet werden, weil so von vornherein weniger Fremdsubstanz mit dem roten Stickstofftrijodid-x-Ammoniak in Berührung ist. Bei der Reaktion von Jodbromid mit Ammoniak entsteht als Nebenprodukt Ammoniumbromid. Um nun zu verhindern, daß das Ammoniumbromid infolge einer Übersättigung der Lösung

ausfällt, wurde seine Löslichkeit in Chloroform-Ammoniak bei tiefen Temperaturen gemessen. Die Löslichkeit von Ammoniumbromid in 100 ml einer Chloroform-Ammoniak-Mischphase der Zusammensetzung $CHCl_3$ = 75 ml und NH_3 = 25 ml ($CHCl_3$: NH_3 = 3 : 1)

ist bei - 90° C - 80° C - 70° C

267 mg 298 mg 332 mg NH_4Br,

und bei einem Mischverhältnis von

$CHCl_3$ = 66 ml und NH_3 = 33 ml ($CHCl_3$: NH_3 = 2 : 1)

beträgt sie bei - 90 °C

1028 mg NH_4 Br.

Bei Verwendung von 100 ml eines Lösungsmittelgemisches aus Chloroform-Ammoniak der Zusammensetzung

$CHCl_3$: NH_3 = 2 - 3 : 1 können bei - 90° C somit ca. 550 mg Jodbromid zur Umsetzung gebracht werden, ohne daß Ammoniumbromid ausfällt.

Das rote Stickstofftrijodid ist in einer Ammoniak-Atmosphäre bei - 90° C stabil und geht bei Ammoniak-Entzug in das schwarze Stickstofftrijodid-y-Ammoniak ($x > y$) über.

Das Entfernen des Addukt-Ammoniaks kann einmal durch Abpumpen der Gasphase bei - 90° C oder durch kurzzeitiges Erwärmen der mit Äther überschichteten roten Substanz auf - 76 bis - 74° C geschehen.

Das Abpumpen bei - 90° C ist ein sehr langwieriger Prozeß, weil die Reaktionsgeschwindigkeit für die Ammoniak-Abgabe sehr klein ist. Der Ammoniak-Partialdampfdruck des roten Stickstofftrijodid-x-Ammoniaks liegt hier auch weit unter einem Torr. Ein Ansatz von 1600 mg rotem Stickstofftrijodid-x-Ammoniak verfärbt sich im Hochvakuum stellenweise bereits nach 2 Stunden, aber nach 5 Tagen Pumpzeit bei - 90° C ist die Substanz immer noch nicht homogen schwarz. Beim Erwärmen auf - 76 bis - 74° C verläuft dagegen die Ammoniak-Abgabe innerhalb von 2 bis 4 Stunden. Die sich so bildende dunkelgraue bis schwarze Verbindung zeigt in insgesamt drei analysierten Ansätzen eine annähernd konstante Zusammensetzung von:

N : J = 1,14 : 1
N : J = 1,35 : 1
N : J = 1,14 : 1 +

Von U. Engelhardt (4) wurden im Mittel etwas geringere Stickstoffwerte gefunden.

Es könnte jetzt der Verdacht aufkommen, daß sich beim Erwärmen auf - 74° C ammoniakhaltiges schwarzes Stickstofftrijodid-1-Ammoniak (N : J = 0,66 : 1) bildet. Das ist aber eindeutig nicht der Fall, denn die bei - 74° C erhaltene Verbindung verfärbt sich mit ammoniakhaltigem Äther bei - 90° C augenblicklich nach purpurrot, während reines schwarzes Stickstofftrijodid-1-Ammoniak unter denselben Bedingungen allmählich in das bei dieser Temperatur grünbraune Stickstofftrijodid-3-Ammoniak übergeht.

2.2.1. Ein schwarzes Zwischenprodukt bei der Darstellung von Stickstofftrijodid-x-Ammoniak aus Jod(I)-Verbindungen

Bei der Darstellung von rotem Stickstofftrijodid-x-Ammoniak aus Jodbromid in Chloroform-Ammoniak (Kapitel 2.2) läuft die Reaktion über ein Zwischenprodukt, das als schwarzer Niederschlag ausfällt, bevor durch Rühren die Chloroform-Ammoniak-Mischphase hergestellt ist. Dieses Zwischenprodukt entsteht also bei einer geringen Ammoniak-Konzentration.

Es liegt die Annahme nahe, daß hier in Analogie zu den bekannten Jod-Ammoniak-Addukten ein Jodbromid-Ammoniak-Addukt vorliegt. Dagegen ist aber einzuwenden, daß die Jod-Ammoniak-Addukte in organischen Lösungsmitteln gut löslich sind, während hier ein schwarzer, in Chloroform unlöslicher Nieder-

+ dieser Wert wird aus (12) übernommen

schlag entsteht. Außerdem stellt man bei genauerer Beobachtung fest, daß in dem schwarzen Niederschlag noch weiße Körnchen eingebettet sind. Der weiße Stoff kann nur Ammoniumbromid sein, das in wenig ammoniakhaltigem Chloroform unlöslich ist, und es muß daher gleichzeitig eine Reaktion zu einer Stickstoff-Jod-Verbindung stattgefunden haben.

Das IR-Spektrum dieser schwarzen Verbindung zeigt im N-J-Bereich neben vielen nicht reproduzierbaren, schwachen Absorptionen eine breite Bande zwischen 400 und 300 cm^{-1}. Es läßt sich, wie im Kapitel 2.5. gesagt wird, mit der Bildung eines vollkommen ungeordneten Stickstofftrijodids deuten. Der Polymerisationsgrad ist sicher niedrig und sehr unterschiedlich. Daß sich eine derartig gittergestörte Zwischenverbindung überhaupt abfangen läßt, liegt an der geringen Ammoniak-Konzentration des Chloroforms, denn die Bildung eines stabilen Stickstofftrijodid-Addukts verläuft nur über eine stark ammoniakhaltige Lösungsphase.

2.2.2. Versuche zur Adduktbildung am schwarzen Stickstofftrijodid-y-Ammoniak

Meinen ersten Versuchen wurde die von J. Jander, E. Schmid und U. Engelhardt aufgestellte Arbeitshypothese zu Grunde gelegt, nach der die beiden neuen Stickstoff-Jod-Verbindungen ein "Monojodamin" und ein "Monojodamin-1-Ammoniak" sind.

Auf Grund der Existenz eines Stickstofftrijodid-1-Pyridin (13) und der Beobachtung, daß die schwarze Verbindung mit wenig ammoniakhaltigem Äther bei tiefen Temperaturen sofort wieder in die rote Verbindung übergeht, sollten mit organischen Stickstoff-Basen neue "Monojodamin"-Addukte hergestellt werden.

Beim Umsetzen der schwarzen Verbindung mit Triäthylamin, Pyridin und Acridin wurden aber keine Farbänderungen festgestellt und nach Auswaschen der organischen Basen entstand mit ammoniakhaltigen Lösungsmitteln wieder purpurrotes Stickstofftrijodid-x-Ammoniak. Daß sich schwarze Addukte gebildet haben, läßt sich nach der Reduktion (12) des Rückstandes durch quantitative Bestimmung der Basenmenge ausschließen: Die potentiometrisch bestimmte Neutralisationskurve zeigte nur den Wendepunkt des Ammoniaks.

2.3. IR-spektroskopische Messungen am Beckman-IR-10-Gerät und ihre Deutung

2.3.1. Allgemeines

Für die Beantwortung der grundlegenden Frage, ob es sich bei Stickstofftrijodid-x- bzw. -y-Ammoniak tatsächlich um Monojodamin bzw. Monojodamin-1-Ammoniak handelt, sollten IR-spektroskopische Messungen im N-J-Gebiet, d. h. unterhalb von 600 cm^{-1}, die entscheidenden Aussagen machen.

Die Messungen an der neuen roten und schwarzen Stickstoff-Jod-Verbindung mußten wegen ihrer extremen Temperaturempfindlichkeit unterhalb von - 100° C in einer Tieftemperaturküvette (Kapitel 4.1.) durchgeführt werden. Die beiden Substanzen wurden mit Hexan auf einem Polyäthylenfenster der IR-Küvette festgefroren und am Beckman-IR-10-Gerät zwischen 600 und 300 cm^{-1} spektroskopiert.

Vergleichsspektren von dem als Fenstermaterial verwendeten Polyäthylen und von festem Hexan zeigen im N-J-Gebiet überhaupt keine Absorptionen, während im N-H-Valenzgebiet festes Hexan schwach zwischen 3250 und 3210 cm^{-1} und Polyäthylen sehr schwach bei 3360 cm^{-1} absorbieren. Unterhalb von 3100 bis 600 cm^{-1} sind beide Stoffe wegen ihrer Bandenfülle IR-spektroskopisch unbrauchbar.

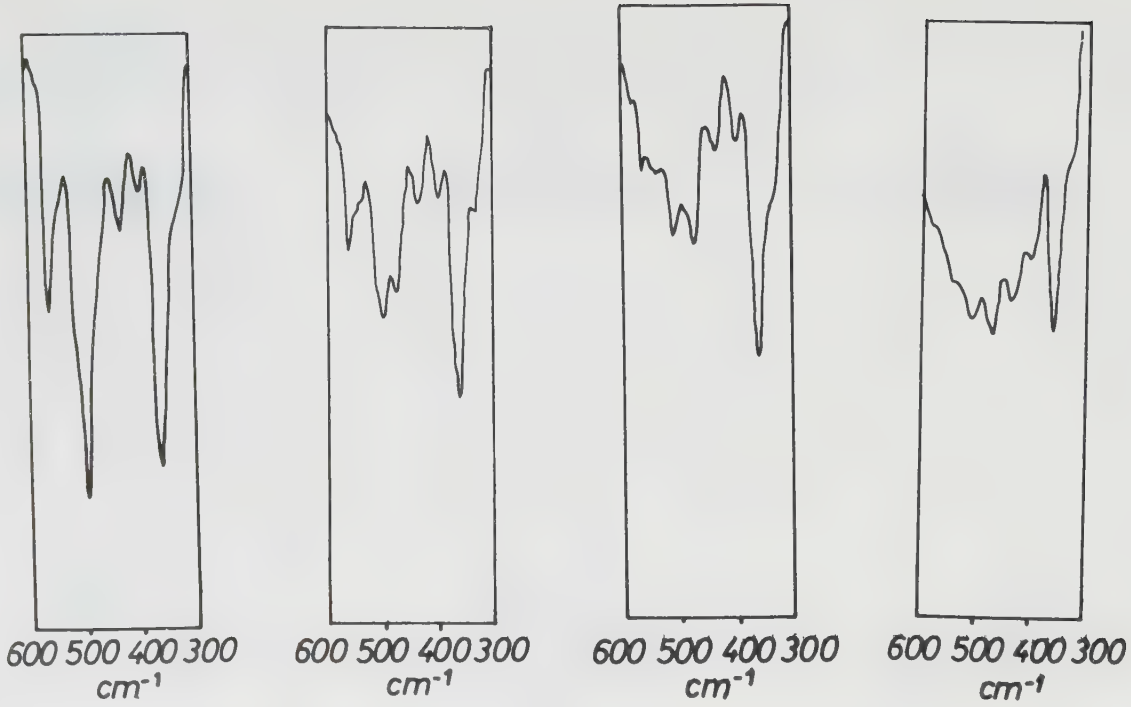
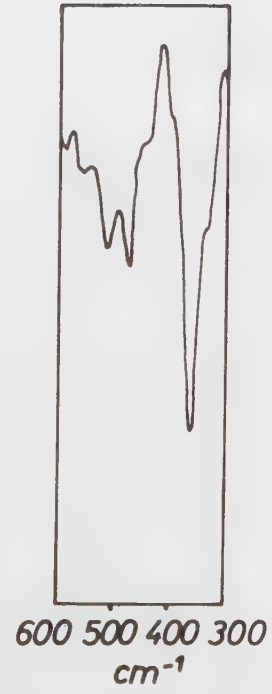


Abb. 1 2 3 4

Das IR-Spektrum von Stickstofftrijodid-x-Ammoniak bei den Temperaturen

- 160° C - 110° C - 50° C - 40° C



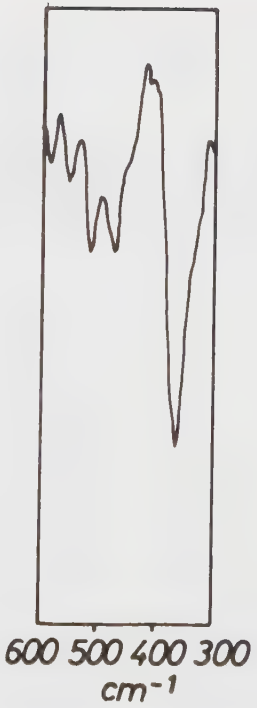


Abb. 5 6 7

Das IR-Spektrum von Stickstofftrijodid-x-Ammoniak bei den Temperaturen

- 30° C - 10° C + 10° C

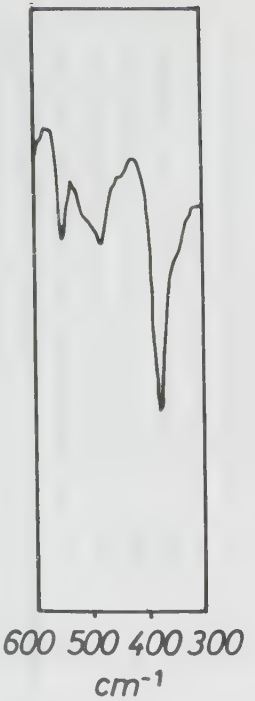


Abb. 8
IR-Spektrum von Stickstofftrijodid-1-Ammoniak zwischen Polyäthylen in Nujol bei Zimmertemperatur

Abb. 9

10
Zwei charakteristische IR-Spektren von Stickstofftrijodid-y-Ammoniak

2.3.2. Das IR-Spektrum von Stickstofftrijodid-x-Ammoniak

Es wurden für die rote Substanz bei - 160° C reproduzierbare Absorptionen (Abb. 1) bei 360, 500 und 560 cm^{-1} gemessen. Die Intensitäten der Banden nahmen in der genannten Reihenfolge ab. Eine schwache Schulter wurde bei 520 cm^{-1} in der Bande bei 500 cm^{-1} beobachtet, und in einigen IR-Aufnahmen war noch bei 430 cm^{-1} eine schwache Absorption festzustellen.

Das Spektrum änderte sich beim Erwärmen (Abb. 1 bis 7) unter gleichzeitiger Schwarzfärbung der Substanz in der Weise, daß die Intensitäten der Absorptionen bei 560 und 500 cm^{-1} etwas zurückgingen. Gleichzeitig verbreiterte sich aber die Bande bei 500 cm^{-1} und spaltete in schwache Banden bei 505, 490 und 470 cm^{-1} auf. Bei einer Temperatur von 0° C war nur noch die Absorption bei 360 cm^{-1} in fast unveränderter Intensität zu beobachten.

Vergleicht man das Spektrum der roten Substanz mit dem des am gleichen Gerät vermessenen Stickstofftrijodid-1-Ammoniak (Abb. 8), dann ist eine große Ähnlichkeit bezüglich der Zahl und der Lage der Banden festzustellen.

NJ_3-x-NH_3	NJ_3-1-NH_3
360 cm^{-1}	370 cm^{-1}
(430)	
500	480
(520)	515
560	555

Tab. 1: Vergleich der N-J-Valenzbanden von Stickstofftrijodid-x-und -1-Ammoniak zwischen 600 und 300 cm^{-1}.

Da der verwendete Beckman-IR-10-Spektrograph im N-J-Bereich eine geschätzte Genauigkeit von ± 5 cm^{-1} hat, kann man fast von einer Identität beider Spektren sprechen. Die unterschiedlichen Intensitäten der Banden sind auf die verschiedenen Meßtemperaturen zurückzuführen. Es liegt daher der Schluß nahe, daß es sich bei der roten Substanz um ein Stickstofftrijodid-Derivat handelt.

2.3.3. Das IR-Spektrum von Stickstofftrijodid-y-Ammoniak

Im Gegensatz zum roten Stickstofftrijodid-x-Ammoniak lieferte die schwarze, ammoniakärmere Verbindung mit dem Beckman-IR-10-Gerät kein genau reproduzierbares Spektrum. Es waren vielmehr je nach den Darstellungsbedingungen im N-J-Bereich eine bzw. zwei sehr breite Absorptionsbanden bei 500 - 450 bzw. 500 und 360 cm^{-1} (Abb. 9, 10) festzustellen.

Das Spektrum in Abb. 10 ähnelt in auffallender Weise dem des auf - 40° C erwärmten roten Stickstofftrijodid-x-Ammoniak. Hier durchläuft der ursprünglich rote Stoff gerade die Stufe des schwarzen Stickstofftrijodid-y-Ammoniak.

Beim Erwärmen von Stickstofftrijodid-y-Ammoniak in der Tieftemperaturküvette war manchmal eine schwache Differenzierung der Absorptionsfrequenzen in Richtung auf die Bandenlage des Stickstofftrijodid-1-Ammoniak zu beobachten.

Eine Erklärung für das IR-spektroskopische Verhalten der schwarzen Substanz liefert ein Spektrum, das am wesentlich stärker auflösenden Beckman-IR-11-Gerät (Abb. 14) aufgenommen wurde. Es liegen im Bereich zwischen 600 und 300 cm^{-1} fünf starke Absorptionen in geringem Abstand nebeneinander, die von dem für Routineaufnahmen gebauten Beckman-IR-10-Gerät nicht mehr aufgelöst werden, und es erscheinen eine oder zwei breite Banden.

2.3.4. Vergleich der in dieser Arbeit erhaltenen Absorptionsbanden von Stickstofftrijodid-x-Ammoniak und Stickstofftrijodid-y-Ammoniak mit früheren IR-Messungen an diesen Verbindungen

J. Jander und U. Engelhardt (4) haben für den roten Stoff charakteristische N-H-Absorptionen bei 3356 cm^{-1} und 3302 cm^{-1} festgestellt. Beim Erwärmen der Substanz in der Tieftemperaturküvette gehen diese beiden Banden zurück, und es entsteht eine neue starke Bande bei 3238 cm^{-1}.

Die Spektren werden damit gedeutet, daß in der roten Verbindung monomeres Monojodamin-1-Ammoniak vorliegt. Es gehört der Punktgruppe C_s an und weist zwei N-H-Valenzschwingungen auf. Bei Temperaturerhöhung bildet sich unter Ammoniakabgabe intermediär Dijodamin, das mit nur einer N-H-Valenzschwingung zur gleichen Punktgruppe gehört.

Es wurde mehrmals der Versuch unternommen, die von J. Jander und U. Engelhardt gemessenen N-H-Absorptionen zu reproduzieren. Da Polyäthylen bei 3360 cm^{-1} ganz schwach absorbiert und da die im Stickstofftrijodid-x-Ammoniak zu beobachtende Bande auch keine wesentlich stärkere Intensität hat, war es nicht möglich, eine Aussage über eine hier vorliegende N-H-Schwingung zu machen. Auch die Bande bei 3302 cm^{-1} konnte nicht reproduziert werden. Die intermediär auftretende Absorption bei 3238 cm^{-1} ließ sich wegen einer bei 3240 cm^{-1} liegenden Absorption von festem Pentan ebenfalls nicht erkennen. Es sei aber ausdrücklich betont, daß in der vorliegenden Arbeit Schwingungen im N-H-Valenzbereich systematisch nicht gesucht wurden. Hierzu wäre neben anderem Fenstermaterial (z. B. Natriumchlorid-Fenster) auch ein anderes Suspensionsmittel (z. B. Frigen) und eine wesentlich größere Schichtdicke der Substanz erforderlich gewesen.

Die rote und schwarze Stickstoff-Jod-Verbindung wurden bereits von L. Bayersdorfer (13,14) im N-J-Bereich bis 300 cm^{-1} vermessen und in Anlehnung an die Veröffentlichung von J. Jander und U. Engelhardt (4) interpretiert. L. Bayersdorfer findet für das rote Monojodamin-1-Ammoniak eine N-J-Absorptionsbande bei 355 cm^{-1} und für die schwarze Verbindung zwei Absorptionen bei 515 und 365 cm^{-1}.

Nach den Ergebnissen dieser Arbeit zu urteilen, ist die für den roten Stoff festgestellte Bande bei 355 cm^{-1} auf eine zu geringe Schichtdicke zurückzuführen, denn sonst hätten auch die Absorptionen bei 500 und 560 cm^{-1} erscheinen müssen. So wurde von L. Bayersdorfer nur die stärkste Bande des Stickstofftrijodid-x-Ammoniak bei ~ 355 cm^{-1} gemessen. Das vermeintliche Dijodamin ist mit dem Stickstofftrijodid-y-Ammoniak identisch, weil die im N-J-Bereich gemessenen Absorptionsbanden im wesentlichen übereinstimmen.

2.4. IR-spektroskopische Messungen am Beckman-IR-11-Gerät und ihre Deutung

2.4.1. Allgemeines

Durch ergänzende infrarot-spektroskopische Messungen bis in den extrem langwelligen Bereich von 35 cm^{-1} sollte das rote Stickstofftrijodid-x-Ammoniak näher charakterisiert werden. Hierzu war es notwendig, auch das bisher unbekannte Spektrum von Stickstofftrijodid-3-Ammoniak aufzunehmen, denn aus einem Vergleich der Absorptionsbanden aller Stickstofftrijodid-Ammoniak-Addukte lassen sich nähere Aufschlüsse über die Struktur von Stickstofftrijodid-x- und -y-Ammoniak erwarten.

Für diese IR-Messungen wurde eine neue Methode zum Spektroskopieren von nur bei tiefen Temperaturen beständigen Festsubstanzen angewendet:
Der Festpunkt von Paraffin wird mit Pentan so weit herabgesetzt, daß ein "Tieftemperatur-Nujol" entsteht, in dem die temperaturempfindliche Substanz suspendiert und in beliebiger Schichtdicke zwischen zwei Polyäthylenfolien in der Tieftemperaturküvette vermessen werden kann.

Die beschriebene Aufnahmetechnik liefert ein interferenzreiches Spektrum. Da die genaue Ursache der vermehrten Interferenzen unbekannt ist, waren alle Versuche, sie zu beseitigen, nicht erfolgreich. Besonders störend wirken sie sich im fernen IR-Gebiet aus, weil hier nicht immer zwischen einer Interferenz und einer schwachen Bande unterschieden werden kann. Die nicht eindeutig als Absorptionen erkannten Banden sind in Tab. 2 durch ein Fragezeichen gekennzeichnet.

2.4.2. Das IR-Spektrum von Stickstofftrijodid-3-Ammoniak zwischen 600 cm^{-1} und 35 cm^{-1}

Das Stickstofftrijodid-3-Ammoniak wird bei - 60° C vermessen, und es ist keine Verfärbung der grünen Substanz durch die Infrarotstrahlung zu beobachten.
Das IR-Spektrum wird in Abb. 11 gezeigt. Die Substanz befindet sich hier zwischen zwei Polyäthylenplatten, während sie in Abb. 12 in dünner Schichtdicke auf einer Polyäthylenplatte festgefroren ist. Beide Spektren sind vollkommen gleich bis auf die Absorption bei 203 cm^{-1}, die nur bei dem letzten Verfahren als starke Bande erscheint. In Abb. 11 ist sie dagegen nicht zu beobachten, bzw. sie ist schwächer als die Absorption bei 228 cm^{-1}. Dieser eigenartige Effekt kann nicht gedeutet werden.
Die Absorptionsbanden sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

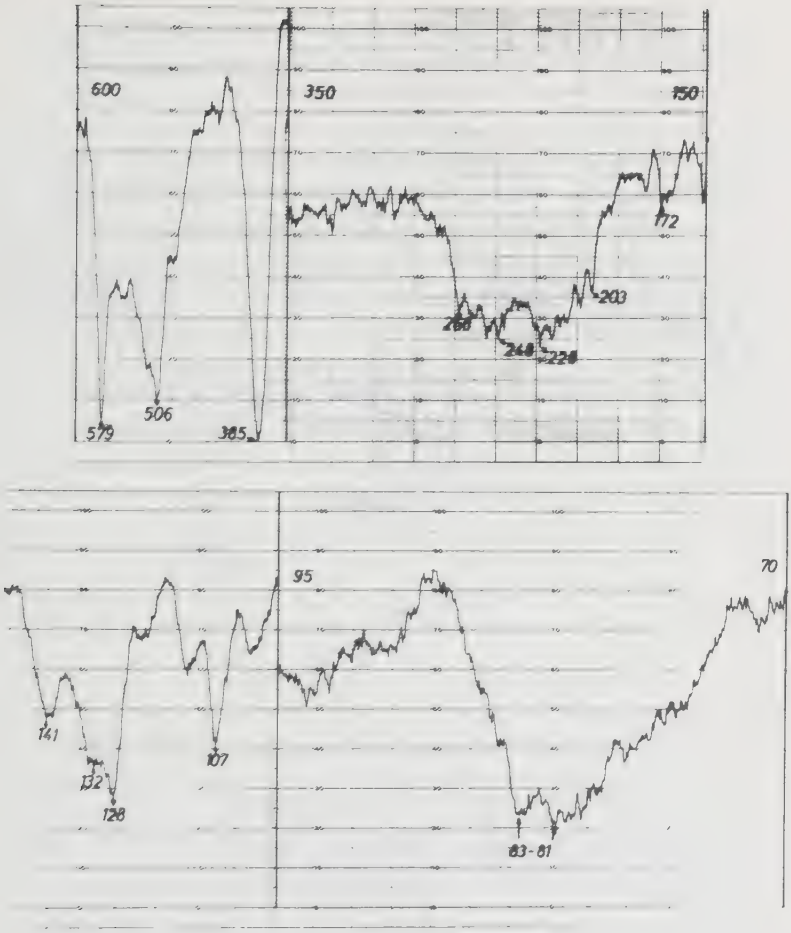


Abb. 11

Das Ik-Spektrum von Stickstofftrijodid-3-Ammoniak
Die Substanz befindet sich zwischen zwei Polyäthylenfolien

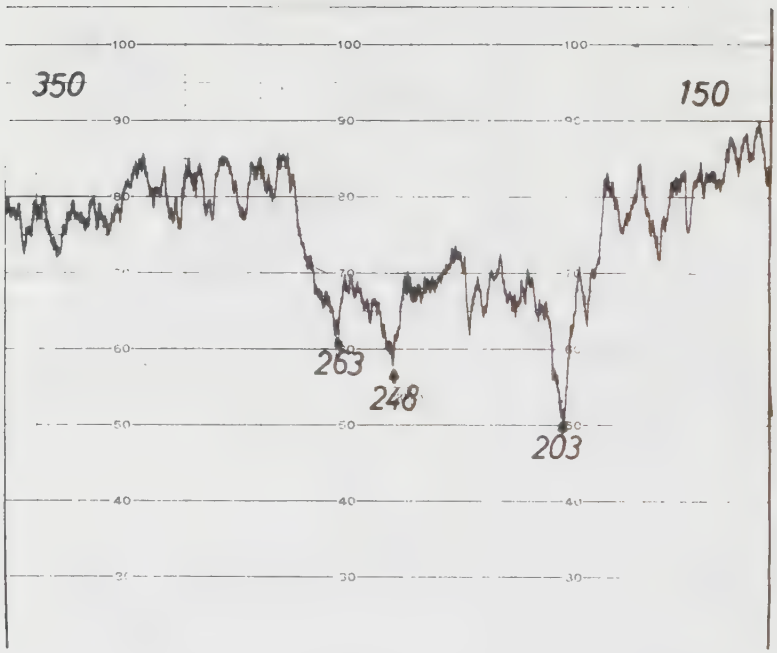


Abb. 12

Das IR-Spektrum von Stickstofftrijodid-3-Ammoniak im Bereich zwischen 350 und 150 cm^{-1}.
Die Substanz wurde auf einer Polyäthylenfolie festgefroren.

2.4.3. Das IR-Spektrum von Stickstofftrijodid-x-Ammoniak zwischen 600 cm^{-1} und 35 cm^{-1}

Das Stickstofftrijodid-x-Ammoniak wurde unterhalb von - 120° C zwischen zwei Polyäthylenplatten vermessen. Eine Zersetzung unter Ammoniakabgabe trat unter dem Einfluß der Infrarotstrahlung nicht ein, denn die rote Farbe des Stickstofftrijodid-x-Ammoniaks hatte sich auch am Ende der ca. 1 1/2 Stunden dauernden Messung nicht verändert.

Das Spektrum von Stickstofftrijodid-x-Ammoniak wird in Abb. 13 gezeigt. Die Absorptionsfrequenzen sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

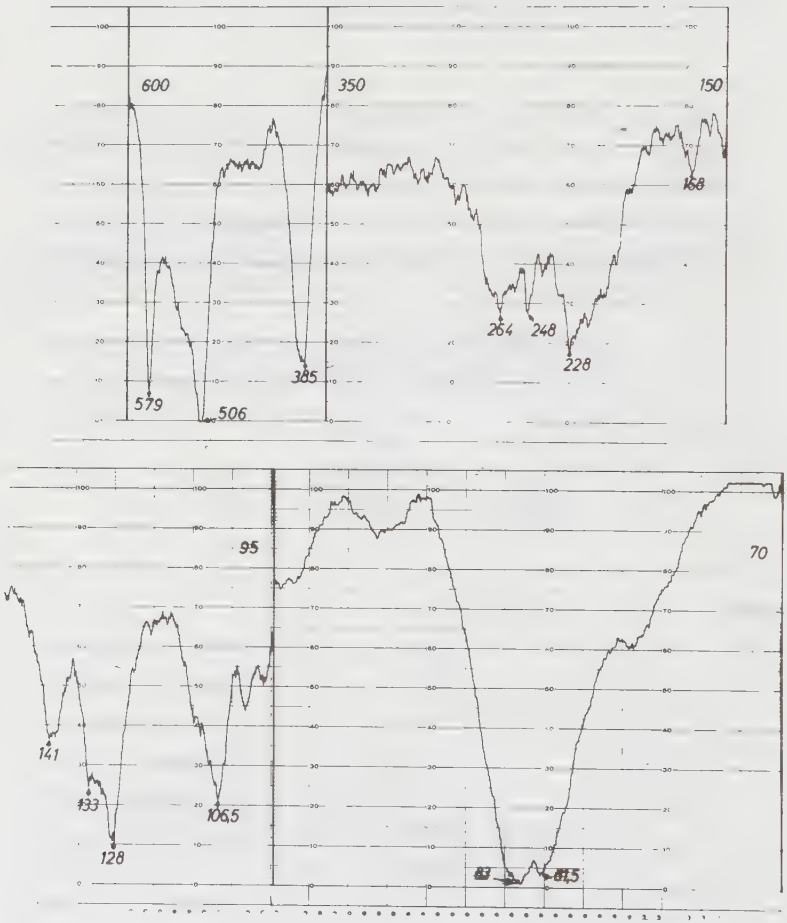


Abb. 13

Das IR-Spektrum von Stickstofftrijodid-x-Ammoniak

2.4.4. Das Spektrum von Stickstofftrijodid-y-Ammoniak zwischen 600 cm^{-1} und 300 cm^{-1}

Es wurde hier experimentell in gleicher Weise wie beim Stickstofftrijodid-x-Ammoniak verfahren.

Bei der Herstellung des Paraffin-Pentan-Gemisches mußte jede mechanische Berührung der Substanz vermieden werden, bevor sie nicht vollkommen mit dem Suspensionsmittel durchtränkt war. Im Gegensatz zum grünen Stickstofftrijodid-3-Ammoniak und zum roten Stickstofftrijodid-x-Ammoniak war das ammoniakärmere schwarze Stickstofftrijodid-y-Ammoniak auch bei - 90° C äußerst explosiv.
Das Spektrum des Stickstofftrijodid-y-Ammoniaks wird in Abb. 14 wiedergegeben. Die Absorptionsfrequenzen sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

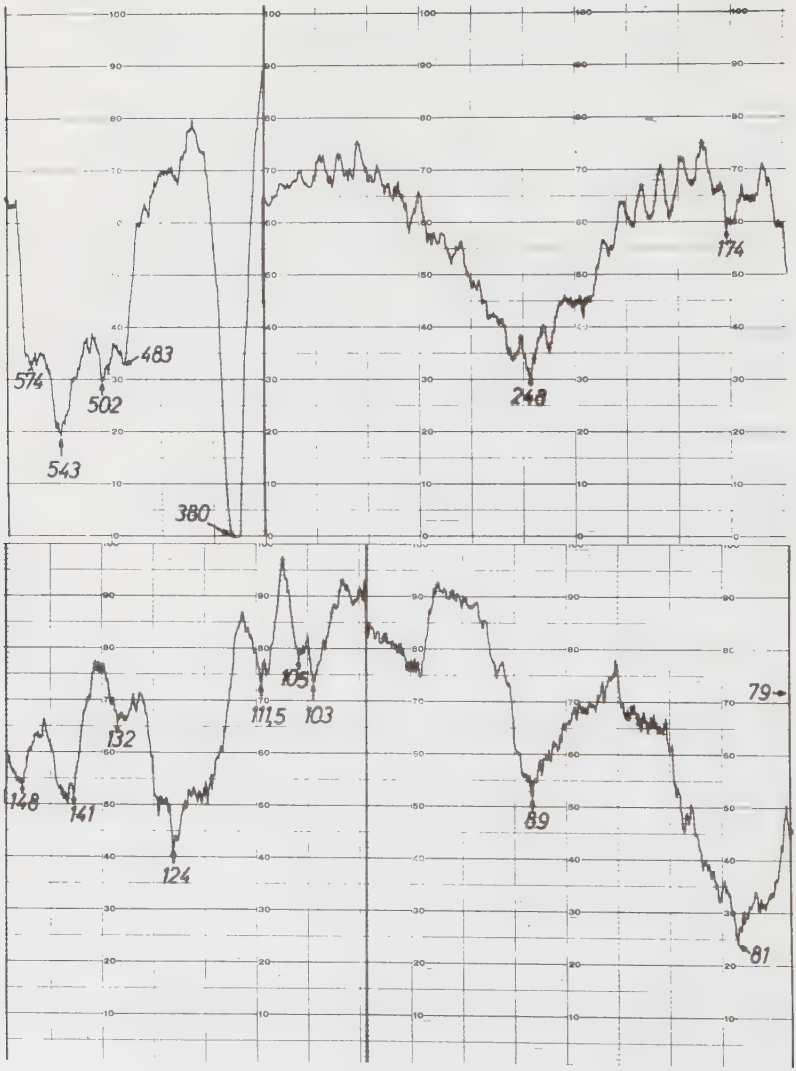


Abb. 14

Das IR-Spektrum von Stickstofftrijodid-y-Ammoniak

	δ $J_{2,3}NJ_{2,3}$	δ $J_4NJ_{2,3}$	δ J_1NJ_4	δ J-NH_3	δ $J_4NJ_{2,3}$	ν NJ_1	ν J-NH_3	ν_{as} NJ_1	ν_s $NJ_{2,3}$	δ „rocking" J-NH_3	ν_{as} $NJ_{2,3}$
NJ_3-1-NH_3 schwarz	75-78	113	133	142	149	175	257	382	488	514	558
NJ_3-3-NH_3 grün	81-83	107	132	141	128	172	203? 248 264-268	385	506	530 512	579
NJ_3-x-NH_3 purpurrot	81-83	107	132	141	128	172	228 248 264	385	506	525	579
NJ_3-y-NH_3 schwarz	81u.83	103? 105? 111,5?	132? 124?	141?	148?	174	248	380	483 502		543 574

Tab. 2: Zusammenfassung der Absorptionsbanden der Stickstofftrijodid-Ammoniak-Addukte

2.4.5. Allgemeiner Vergleich der Absorptionsbanden der Stickstofftrijodid-Ammoniakate

Ein Vergleich der Absorptionsbanden aller in Tab. 2 zusammengefaßten Stickstofftrijodid-Ammoniakate zeigt, daß die Spektren der beiden ammoniakreicheren Stickstofftrijodid-Addukte (Stickstofftrijodid-γ- und -β-Ammoniak) fast völlig übereinstimmen und große Ähnlichkeit mit dem Spektrum des Stickstofftrijodid-1-Ammoniak besitzen. Eine genauere Betrachtung der Lage und der Zahl der Absorptionsbanden läßt den Schluß zu, daß alle Stickstofftrijodid-Ammoniakate den gleichen strukturellen Aufbau haben.

Bereits von J. Jander und E. Schmid (1) wurde vermutet, daß Stickstofftrijodid-β-Ammoniak und Stickstofftrijodid-1-Ammoniak eine ähnliche Struktur besitzen.

2.4.6. Zuordnung der Absorptionsbanden des Stickstofftrijodid-β-Ammoniak

Es gelang K. Knuth, J. Jander und U. Engelhardt (15), die IR-Absorptionsfrequenzen des Stickstofftrijodid-1-Ammoniak aus dessen Kristallstruktur und vergleichenden IR-Messungen am NJ_3-1-Py und NJ_3-1-ND_3 zuzuordnen und auch zu berechnen. Mit Hilfe des zugeordneten Spektrums des 1-Ammins war es möglich, eine teilweise Deutung der Absorptionen des grünen Stickstofftrijodid-β-Ammoniak und des roten Stickstofftrijodid-x-Ammoniak zu treffen.

Nach der Röntgenstrukturanalyse des Stickstofftrijodid-1-Ammoniak (2) ist diese Verbindung aus NJ_4-Tetraedern (Abb. 15) aufgebaut, die über gemeinsame Jodatome zu unendlichen Ketten aufgereiht sind. Die beiden endständigen Jodatome J(2) und J(3) haben einen Abstand von 2,15 Å vom zentralen N-Atom, während die Brückenjodatome J(1) und J(1') den größeren Abstand von 2,30 Å besitzen. An einem der beiden endständigen

Jodatome befindet sich im Abstand von 2,53 Å das Addukt-Ammoniak-Molekül. Der kürzeste Abstand zweier Tetraeder-Ketten beträgt 3,357 Å; er liegt zwischen freien Jodatomen zweier benachbarter NJ_4-Tetraeder.

Die Kristallstruktur des Stickstofftrijodid-3-Ammoniak muß auf Grund des IR-Spektrums bis auf geringfügige Änderungen der Abstände und Winkel in den NJ_4-Tetraedern die gleiche bleiben. Über den Abstand der NJ_4-Ketten voneinander macht das Spektrum keine Aussage.

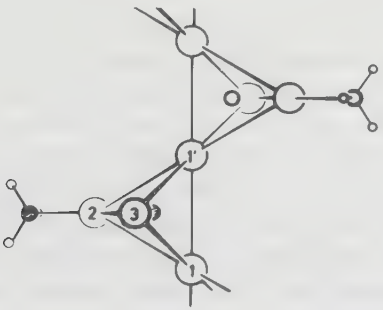


Abb. 15 Ausschnitt aus der Tetraederkette des Stickstofftrijodid-1-Ammoniak

Für die Bandenzuordnung wird ein Tetraeder vom Typ Z_2XY_2 der Symmetrie C_{2v} zugrunde gelegt. Dieses Tetraeder hat acht NJ_4-Gerüstschwingungen, während 2 Banden auf die J-NH_3-Bindung und eine auf die NH_3-"rocking"-Schwingung entfallen.

Ein allgemeiner Vergleich der Absorptionsfrequenzen zwischen Stickstofftrijodid-1-Ammoniak und Stickstofftrijodid-3-Ammoniak (Tab. 2) ergibt, daß die ν_{as} ($NJ_{2,3}$)- und die ν_s ($NJ_{2,3}$)-Schwingung im Stickstofftrijodid-3-Ammoniak um 18 bzw. 12 cm^{-1} gegenüber dem Stickstofftrijodid-1-Ammoniak

erhöht sind. Das entspricht ganz allgemein einer Bindungsverstärkung, die sich in einer geringen Verkürzung des $N\text{-}J_{2,3}$-Abstandes äußern muß.

Die $\nu_{as}(NJ_1)$-Schwingung ist im Stickstofftrijodid-3-Ammoniak um 3 cm^{-1} gegenüber dem Stickstofftrijodid-1-Ammoniak auf 385 cm^{-1} erhöht.
Die dazugehörige $\nu_s(NJ_1)$-Schwingung erscheint bei 172 cm^{-1}. Gegenüber dem -1-Ammin ist die Schwingung um 3 cm^{-1} erniedrigt.

Eine Angabe der $\nu(J\text{-}NH_3)$-Schwingungen ist beim Stickstofftrijodid-3-Ammoniak teilweise möglich, während eine Aussage über die dazugehörigen $\delta(J\text{-}NH_3)$-Schwingungen rein spekulativen Charakter hat. Eine sichere Identifizierung der $\delta(J\text{-}NH_3)$-Schwingungen ist nur durch zusätzliche IR-Messungen an $NJ_3\text{-}3\text{-}ND_3$ möglich, weil sich dann die $\delta(J\text{-}NH_3)$-Frequenzen ändern und so von den vier im gleichen Bereich liegenden Gerüst-Deformationsschwingungen unterschieden werden können. Eine weitere Schwierigkeit in diesem Bereich stellen die bereits erwähnten Interferenzen dar.

Der $\nu(J\text{-}NH_3)$-Bereich ist beim Stickstofftrijodid-3-Ammoniak durch eine ganz breite Bande zwischen 270 und 200 cm^{-1} charakterisiert. Innerhalb der breiten Absorptionsbande sind 3 Maxima bei 268, 256 bzw. 248 und 230 cm^{-1} zu erkennen.

In IR-Messungen, die nach einem abgeänderten Verfahren (Abb. 12) durchgeführt werden, wird neben schwachen Absorptionen bei 265, 248 und 228 cm^{-1} auch eine starke Bande bei 203 cm^{-1} beobachtet. Da nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann, daß die Bande bei 203 cm^{-1} auf eine Interferenz zurückzuführen ist, wird der Absorption bei 228 cm^{-1} als dritter $\nu(J\text{-}NH_3)$-Valenzschwingung der Vorzug gegeben.

Die Zuordnung weiterer Banden ist äußerst schwierig. Geht man von der Annahme aus, daß sich in den NJ_4-Tetraedern beim Übergang von Stickstofftrijodid-1-Ammoniak zum Stickstofftrijodid-3-Ammoniak die $\delta(N\text{-}J_1)$-Schwingungen genau wie die $\upsilon(N\text{-}J_1)$-Schwingungen nur minimal ändern, dann fallen in beiden Stickstofftrijodid-Amminen die $\delta(J_1\text{-}N\text{-}J_1)$-Schwingungen bei 133 bzw. 132 cm^{-1} zusammen. Die Bande bei 141 cm^{-1} wird einer $\delta(J\text{-}NH_3)$-Schwingung zugeordnet, weil die entsprechende Absorption beim Stickstofftrijodid-1-Ammoniak bei 142 cm^{-1} liegt. Verfährt man jetzt weiter nach dem Prinzip, daß sich die NJ_4-Deformationsgerüstschwingungen nur minimal ändern, dann entfällt auf

$$\delta(J_1NJ_{2,3}) = 128\ cm^{-1}$$
$$\delta(J_1NJ_{2,3}) = 107\ cm^{-1}.$$

Die $\delta(J_{2,3}NJ_{2,3})$-Schwingung läßt sich ziemlich sicher auf Grund ihrer starken Intensität bei 81 bis 83 cm^{-1} zuordnen. Die beiden noch fehlenden $\delta(J\text{-}NH_3)$-Schwingungen können den Absorptionen bei 112, 101, 97 oder 93 cm^{-1} zugeordnet werden. Die restlichen Banden bis 35 cm^{-1} sind entweder Suspensionsmittelabsorptionen oder besonders stark in Erscheinung tretende Interferenzen.

Die NH_3-"rocking"-Schwingung liegt beim $NJ_3\text{-}NH_3$ bei 514 cm^{-1}. Sie erscheint beim Stickstofftrijodid-3-Ammoniak als schwache Schulter bei 512 bis 516 cm^{-1}. Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, daß sie sich bei 525 cm^{-1} befindet. Die NH_3-"rocking"-Schwingungen sind nicht in allen Spektren des Stickstofftrijodid-3-Ammoniak mit gleicher Deutlichkeit zu erkennen.

2.4.7. Diskussion der Absorptionsbanden des Stickstofftrijodid-x-Ammoniak

Im IR-Spektrum des roten Stickstofftrijodid-x-Ammoniak (Abb. 13) sind die NJ_4-Gerüstschwingungen praktisch identisch mit denen des grünen Stickstofftrijodid-3-Ammoniak (Abb. 11).

Die NH_3-"rocking"-Schwingung scheint im Stickstofftrijodid-x-Ammoniak bei 525 cm^{-1} zu liegen. Sie ist ähnlich wie beim Stickstofftrijodid-3-Ammoniak schwer zu erkennen.

Im $\nu(J\text{-}NH_3)$-Schwingungsbereich tritt wie beim Stickstofftrijodid-3-Ammoniak zwischen 270 und 300 cm^{-1} eine breite Bande auf, die aber durch drei deutliche Maxima bei 264, 248 und 228 cm^{-1} gekennzeichnet ist. Die Charakteristik der starken Absorption bei 228 cm^{-1} läßt durchaus weitere schwache $\nu(J\text{-}NH_3)$-Schwingungen bis zu 200 cm^{-1} vermuten. Diese Schwingungen wären nach der analytischen Charakterisierung der roten Verbindung als Stickstofftrijodid-(4 - 5)-Ammoniak auch zu erwarten. Sie sollten unterhalb von 228 cm^{-1} auftreten, weil die Addukt-Ammoniak-Moleküle teilweise sehr locker gebunden sind. Da im $\delta(J\text{-}NH_3)$-Bereich keine zusätzlichen Banden zu erkennen sind, werden sie entweder von anderen Absorptionen überdeckt, oder sie erscheinen mit einer so geringen Intensität, daß sie sich nicht von den in diesem Gebiet auftretenden Interferenzen abheben.

2.4.8. Diskussion der Absorptionsbanden des Stickstofftrijodid-y-Ammoniak

Das IR-Spektrum der schwarzen Stickstoff-Jod-Verbindung (Abb. 14) zeigt auf den ersten Blick, daß hier ebenfalls ein Stickstofftrijodid-Ammoniak-Derivat vorliegt.

Es fällt auf, daß im N-J-Valenzschwingungsbereich neben den Absorptionsbanden des Stickstofftrijodid-x-Ammoniak bzw. des Stickstofftrijodid-3-Ammoniak mit geringen Abweichungen auch die des Stickstofftrijodid-1-Ammoniak zu erkennen sind. So treten die ν_{as} (N-$J_{2,3}$)-Schwingungen bei 574 und bei 542 cm^{-1} auf, während die dazugehörigen ν_{s} (N-$J_{2,3}$)-Schwingungen bei 502 und 483 cm^{-1} liegen. Die ν_{as} (N-J_1) und ν_{s} (N-J_1)-Schwingungen liegen bei 384 und 174 cm^{-1}. Es ist nur noch eine ν(J-NH_3)-Bande bei 248 cm^{-1} festzustellen. Im Bereich der NJ_4-Deformationsschwingungen sind mehr oder weniger deutlich auch alle Absorptionsfrequenzen des Stickstofftrijodid-3-Ammoniak und des Stickstofftrijodid-1-Ammoniak vorhanden.

Die IR-spektroskopischen Messungen an dieser schwarzen Verbindung ergeben klar, daß neben Stickstofftrijodid-Baueinheiten, die in ihrer Summenformel als Stickstofftrijodid-3-Ammoniak anzusprechen wären, auch Stickstofftrijodid-1-Ammoniak-Baueinheiten vorkommen.
Bei dieser schwarzen Verbindung kann es sich um eine instabile Phase mit der mittleren Zusammensetzung eines Stickstofftrijodid-2-Ammoniak handeln. Es ist aber wahrscheinlicher, daß hier ein Mischprodukt aus einem ammoniakreicheren Stickstofftrijodid-Addukt und dem Stickstofftrijodid-1-Ammoniak vorliegt. Auf Grund der IR-spektroskopischen Messungen kann aber zwischen diesen beiden Annahmen nicht eindeutig entschieden werden.

2.5. Zusammenfassung und Deutung der Ergebnisse

Durch IR-spektroskopische Messungen konnte gezeigt werden, daß Stickstofftrijodid-3-Ammoniak den gleichen polymeren Aufbau hat wie das Stickstofftrijodid-1-Ammoniak. Auch die innermolekularen Bindungsverhältnisse in den NJ_4-Tetraedern dürften weitgehend die gleichen sein. Über die genaue Lage der beiden zusätzlich in das Gitter eintretenden Ammoniakmoleküle kann keine Aussage gemacht werden, außer der, daß sie an den Jodatomen über eine "charge-Transfer"-Beziehung gebunden sind.

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen ergaben ferner, daß im vermeintlichen Monojodamin und Monojodamin-1-Ammoniak ein Stickstofftrijodid vorliegt, das wechselnde Mengen von Ammoniak angelagert hat. Die NJ_4-Tetraeder im roten Stickstofftrijodid-(4 - 5)-Ammoniak sind nach den Banden der IR-Spektren identisch mit denen des Stickstofftrijodid-3-Ammoniak.
Das 4 - 5-Ammin ist nur in flüssigem Ammoniak bei - 78° C oder unter Ammoniakatmosphäre bei noch tieferer Temperatur beständig. Bei Erwärmen auf - 74° C geht es über die ammoniakhaltige Lösungsphase unter Addukt-Ammoniakabspaltung in das beständigere Stickstofftrijodid-3-Ammoniak über. Wird diese Stabilisierung verhindert, indem man die hierfür erforderliche Lösungsphase entfernt, dann entsteht sehr leicht explodierendes, schwarzes Stickstofftrijodid, das aus Stickstofftrijodid-3-Ammoniak und -1-Ammoniak-Baueinheiten besteht. Es hat die mittlere Zusammensetzung eines Stickstofftrijodid-2-Ammoniak.
Da sich dieses schwarze Stickstofftrijodid mit wenig ammoniakhaltigem Äther augenblicklich wieder zum roten 4 - 5-Ammoniak umsetzt, muß hier ein stark gittergestörtes Gebilde mit niedrigem Polymerisationsgrad vorliegen. Die

Ammoniakmoleküle gelangen sofort an die zur Adduktbildung befähigten freien Jodatome der NJ_4-Tetraeder und bewirken durch einen "charge-transfer"-Übergang die Farbaufhellung des entstandenen Stickstofftrijodid-(4-5)-Ammoniak nach rot.

Im Gegensatz zu dieser Momentreaktion ist die Ammoniakanlagerung am Stickstofftrijodid-1-Ammoniak zum 3-Ammin bei gleicher Temperatur als eine Zeitreaktion anzusehen. Das Adduktammoniak muß entweder durch Festkörperdiffusion zu den Jodatomen der NJ_4-Tetraeder gelangen oder die Reaktion läuft über die Lösungsphase ab. Die im folgenden genannten Gründe machen die letztere Annahme wahrscheinlicher. Durch Isotopenmarkierungsversuche (16) konnte gezeigt werden, daß festes $^{14}NJ_3 \cdot {}^{15}NH_3$ in sehr kurzer Zeit in flüssigem $^{15}NH_3$ ein Gemisch aus $^{14}NJ_3 \cdot {}^{15}NH_3$ und $^{15}NJ_3 \cdot {}^{14}NH_3$ bildet. Die Reaktion ist nur durch ein "Umjodieren" von in $^{15}NH_3$ gelöstem $^{14}NJ_3$ zu erklären. Daß selbst bei - 78° C in Ammoniak nicht unbeträchtliche Mengen von Stickstofftrijodid löslich sind, beweist die Darstellung des roten Stickstofftrijodid-Adduktes von U. Engelhardt (4) aus derartigen Lösungen.

Die verschieden schnell verlaufenden Ammoniakanlagerungen an den Stickstofftrijodid-Derivaten machen deutlich, daß das rote 4 - 5-Ammin als ein instabiles Zwischenprodukt bei der Bildung des Stickstofftrijodid-3-Ammoniak anzusehen ist. In diesem Zwischenprodukt liegen wahrscheinlich kurze NJ_4-Tetraeder-Ketten vor, die durch Addukt-Ammoniak abgesättigt sind. Das stark schwankende Jod-Stickstoff-Verhältnis kann auf den unterschiedlichen Kondensationsgrad und auf den damit sich ändernden Addukt-Ammoniak-Gehalt zurückgeführt werden.

Charakteristisch für alle Stickstofftrijodid-Ammine ist die Polymerisation über lineare N-J-N-Einheiten; diese Polymerisation tritt auch im Stickstofftrijodid-Pyridin (17) und nach neusten Messungen sogar im Dimethyljodamin und Methyldijodamin auf. Nach den gleichen Untersuchungen existiert im Gegensatz zur bisherigen Meinung auch kein Monomethylmonojodamin (18); es muß daher angezweifelt werden, ob ein Monojodamin neben dem energetisch offensichtlich stark begünstigten Stickstofftrijodid in freier Form zu isolieren ist.

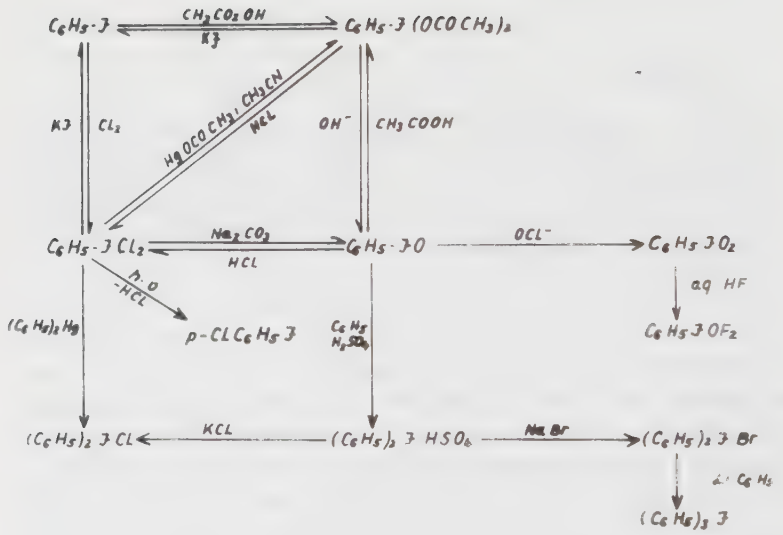
3. Über die Reaktionen von polyvalenten aromatischen Jod-Verbindungen mit flüssigem Ammoniak

3.1. Allgemeines

Es ist seit langem bekannt, daß sich Säureamide, α-Aminosäuren, Sulfonamide und Dialkylamine ohne weiteres zu N-Jodaminen monojodieren lassen. Im Gegensatz zu diesen Verbindungen sind bisher noch keine polyvalenten organischen Jodamin-Derivate bekannt.
Für die Darstellung derartiger Verbindungen liegen bisher keine Literaturangaben vor, und so konnte völlig unvoreingenommen nach einer Synthesemöglichkeit gesucht werden. Ausgangspunkt für alle durchgeführten Untersuchungen waren die Ende des 19. Jahrhunderts von Willgerodt (19) entdeckten mehrwertigen aromatischen Jodverbindungen. Die Grundidee aller im folgenden beschriebenen Versuche war es, ein dem Jodosobenzol isosteres Phenyljodosoimin herzustellen. Hierzu wurden das Jodosobenzol und seine Derivate in ihrem Verhalten gegenüber flüssigem Ammoniak untersucht.

3.2. Theoretische Betrachtungen über die Existenz eines Phenyljodosoimins

Eine Zusammenstellung der in Substanz bekannten polyvalenten organischen Jodverbindungen zeigt, daß am Jodatom des Jodbenzols nur solche Liganden gebunden sind, deren Elektronegativität 3 oder größer ist.
Es sind also nur Verbindungen mit Fluor, Chlor und Sauerstoff bekannt. Daneben kennt man noch "Salze" des Jodbenzols, die aber alle Sauerstoff enthalten und über diesen mit dem Jodatom verbunden sind. Die Elektronegativität der Liganden scheint also ein ganz entscheidendes Kriterium für die Bil-



Tab. 3: Zusammenstellung (20) der bisher in Substanz bekannten polyvalenten aromatischen Jodverbindungen

dung eines höherwertigen Jodbenzol-Derivats zu sein.

In Analogie zum Phenyljoddichlorid sollte nun auf Grund der gleichen Elektronegativität von Chlor und Stickstoff auch ein Phenyljodosoimin existieren. Allerdings besteht diese Analogie nur formal, denn in Phenyljoddichlorid kommt die Bindung durch eine Ionen-Kovalenz-Resonanz zustande,

(2)

während im Phenyljodosoimin eine Doppelbindung mit einer Mesomerie in Richtung auf eine Ylidstruktur (b) vorliegen dürfte.

a b (3)

Die Existenz eines Jodylids ist nach vergleichenden Betrachtungen von J. I. Musher (21) über die bekannten Ylide des Schwefels und des Selens durchaus möglich.
Nach einer Regel von Goubeau (22) wäre ebenfalls ein stabiles Phenyljodosoimin zu erwarten. Hiernach treten Mehrfachbindungen immer dann auf, wenn bei beiden Atomen ein Elektronenmangel vorliegt. Ferner muß die Summe der Elektronegativitäten beider Atome mindestens 5 betragen, und die Partner sollen eine möglichst geringe Polarität aufweisen. Beim Phenyljodosoimin sollte am Jodatom wegen des elektronenziehenden Charakters der Phenylgruppe ein Elektronenmangel auftreten. Die Summe der Elektronegativitäten der die Doppelbindung bildenden Atome beträgt 5,4. Sie ist also nach Goubeau ausreichend; die Polarität im Phenyljodosoimin ist allerdings größer als im beständigen Jodosobenzol, weil hier das Bindungselektronenpaar stärker vom elektronegativeren Sauerstoff angezogen wird als von der isosteren NH-Gruppe im Phenyljodosoimin.

Die hier angeführten Betrachtungen schließen die Existenz eines Phenyljodosoimins oder eines sich hiervon ableitenden Derivates nicht aus. Deshalb wurden entsprechende Darstellungsversuche unternommen.

3.3. Allgemeine Darstellungsmöglichkeiten für ein Phenyljodosoimin

Prinzipiell kann für die Darstellung von Phenyljodosoimin eine Nitridierung von Jodbenzol mit Stickstoffwasserstoffsäure

$$Ph\text{-}J + HN_3 \longrightarrow Ph\text{-}J{=}NH + N_2 \qquad (4)$$

eine Transaminierung von Jodosobenzol mit Triphenylphosphinimin

$$Ph\text{-}J{=}O + Ph_3P{=}NH \longrightarrow Ph\text{-}J{=}NH + Ph_3P{=}O \qquad (5)$$

eine Ammonolyse von Jodosobenzol

$$Ph\text{-}J{=}O + H_2NH \rightleftharpoons Ph\text{-}J{=}NH + H_2O \qquad (6)$$

und eine Ammonolyse von "Salzen" des Jodosobenzols wie Phenyljoddichlorid, Phenyljoddiacetat oder Phenyljoddifluorid

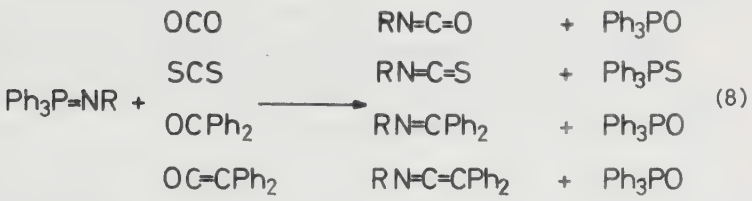
$$Ph\text{-}J\text{-}F_2 + 3NH_3 \longrightarrow Ph\text{-}J{=}NH + 2NH_4F \qquad (7)$$

herangezogen werden.

Aus experimentellen Gründen wurde auf die Nitridierung zugunsten der wesentlich einfacher durchzuführenden Transaminierung und Ammonolyse verzichtet. Es war ferner zu vermuten, daß Jodosobenzol mit Ammoniak in einer Gleichgewichtsreaktion Phenyljodosoimin bildet; beim Absieden des Ammoniaks würde sich dann infolge der Konzentrationssteigerung von Wasser das Jodosobenzol durch Hydrolyse wieder zurückbilden. Derartige Schwierigkeiten sind beim Phenyljoddichlorid, Phenyljoddiacetat und Phenyljoddifluorid nicht zu erwarten, weshalb ihnen bei den Ammonolyseversuchen der Vorzug gegeben wurde.

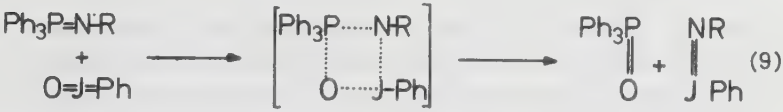
3.3.1. Transaminierung von Jodosobenzol mit Triphenylphosphinimin

Triphenylphosphinimin (23,24) reagiert mit Verbindungen, die kumulierte Doppelbindungen enthalten, unter Austausch der Iminogruppe gegen Sauerstoff oder Schwefel.



(8)

Die Reaktionen verlaufen über eine Vierringstruktur; es spaltet sich Phosphinoxid ab, wobei die übrigen Rumpfmolekeln zwangsläufig verknüpft werden.



(9)

Es sollte eine Transaminierung nach diesem Schema durchgeführt werden.

2,2 g Jodosobenzol und 2,8 g Triphenylphosphinimin wurden in 200 m Äther über Nacht unter Rühren am Rückfluß gekocht. Der Äther färbte sich gelb, und es entstand ein weißer Rückstand mit einem Schmelzpunkt zwischen 223 bis 225° C. Dieser Rückstand war in Benzol löslich, und es ließen sich in ihm Stickstoff und Phosphor nachweisen. Es war kein Triphenylphosphinimin. Die Triphenylphosphin-Gruppe war im Äther gelöst. Es entstanden offenbar mehrere Komponenten, deren Isolierung wegen der geringen Menge von eingesetztem Jodosobenzol schwierig war und nicht weiter durchgeführt wurde.

3.3.2. Die Reaktion von Jodbenzol mit Ammoniak

Als Kontrollversuch für die Ammonolyse von polyvalenten Jodverbindungen wurde Jodbenzol mit Ammoniak umgesetzt. Sowohl bei tiefen Temperaturen (t - 33° C) als auch bei Zimmertemperatur in einem Autoklaven (t 20° C; p ~ 8,5 atm) war Jodbenzol sehr gut in flüssigem Ammoniak löslich. Eine Solvolyse in Anilin und Ammoniumjodid

(10)

trat nicht ein. In beiden Fällen wurde IR-spektroskopisch reines Jodbenzol wiedergefunden.

3.3.3. Die Reaktion von Phenyljoddichlorid mit Ammoniak

3 g Phenyljoddichlorid wurden bei - 40° C in 50 ml Ammoniak gelöst, und es fiel danach ein weißer Stoff aus. Eine Gasentwicklung war nicht festzustellen. Nach dem Absieden des Ammoniaks blieb neben festem Ammoniumchlorid eine farblose Flüssigkeit zurück, die IR-spektroskopisch als reines Jodbenzol identifiziert wurde.

Offenbar wurde das Chlor im Phenyljoddichlorid heterolytisch unter Bildung von Jodbenzol, Chloramin und Ammoniumchlorid abgelöst.

(11)

Beim Absieden des Ammoniaks zersetzte sich jetzt Chloramin nach Gl. 11 unter Bildung von weiterem Ammoniumchlorid und Stickstoff.

$$3NH_2Cl + 2NH_3 \longrightarrow 3NH_4Cl + N_2 \qquad (12)$$

Die hierbei auftretende Stickstoffentwicklung war im siedenden Ammoniak nicht zu erkennen. Das intermediär entstehende Chloramin ließ sich durch seinen Oxydationswert nachweisen. Phenyljoddichlorid reagiert also mit Ammoniak nach der Bruttogleichung

$$3Ph\text{-}J\text{-}Cl_2 + 8NH_3 \longrightarrow 3Ph\text{-}J + 6NH_4Cl + N_2 \qquad (13)$$

3.3.4. Die Reaktion von Phenyljoddiacetat mit Ammoniak

Nach dem Reaktionsverlauf beim Phenyljoddichlorid zu schließen, muß ein "Salz" des Jodosobenzols umgesetzt werden, dessen Liganden mit Ammoniak als Anionen abgelöst und durch eine Imino-Gruppe ersetzt werden. Dadurch würde die Oxydationsstufe des Jods erhalten bleiben und keine Reduktion zum Jodbenzol stattfinden. Ein derartiges Verhalten war beim Phenyljoddiacetat und Phenyljoddifluorid zu erwarten.

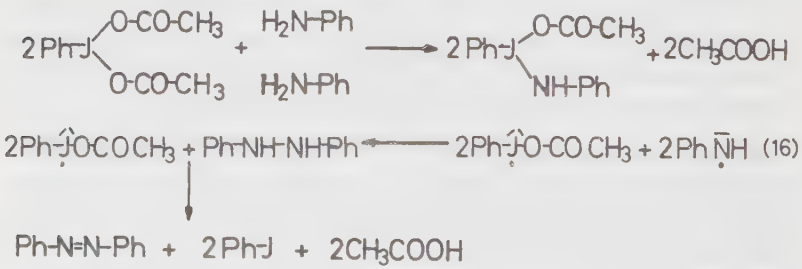
Auf 0,5 g Phenyldiacetat wurden bei - 40° C 50 ml Ammoniak aufkondensiert. Eine quantitative Reaktion war erst nach 12 bis 24 Stunden festzustellen. Nach dem Absieden des Ammoniaks blieben Ammoniumacetat und Jodbenzol zurück.
Ließ man dagegen die Reaktion im gleichen Mengenverhältnis bei Zimmertemperatur in einem Autoklaven ablaufen, dann war sie bereits nach kurzer Zeit unter Beobachtung einer Gasentwicklung beendet. Die Reaktion führte zu den gleichen Endprodukten.
Es fand also wieder eine Reduktion des Jods statt, indem die CH_3COO-Gruppe offenbar heterolytisch als CH_3COO^+-Kation und CH_3COO^--Anion mit Ammoniak reagierte.

(14)

Der möglicherweise intermediär entstehende Essigester des Hydroxylamins zersetzte sich in Ammoniumacetat und Stickstoff.

(15)

Phenyljoddiacetat reagiert mit Anilin oder anderen primären aromatischen Aminen zu Jodbenzol, Essigsäure und Azobenzol bzw. seinen Derivaten. K. H. Pausacker (25) formulierte diese Reaktion über einen radikalischen Mechanismus. Es bildet sich dabei Hydrazobenzol, das zu Azobenzol reduziert wird.



(16)

Würde nach dem gleichen Mechanismus Phenyljoddiacetat mit Ammoniak reagieren, dann müßte Hydrazin entstehen, das zum Diimin oxydiert wird. Vom Diimin ist aber bekannt, daß es sich entweder zu Stickstoff und Wasserstoff zersetzt oder zu Hydrazin und Stickstoff disproportioniert. Bei einer

radikalischen Bildung von Diimin und seiner Zersetzung zu Stickstoff und Wasserstoff sollten sich wenigstens Spuren von Hydrazin nachweisen lassen. Da dies aber nicht der Fall war, dürfte die Reaktion über den Essigester des Hydroxylamins oder, wie es im folgenden Kapitel diskutiert wird, über ein intermediäres Nitren, verlaufen sein.

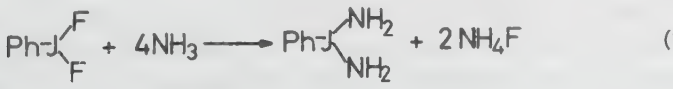
3.3.5. Die Reaktion von Phenyljoddifluorid mit Ammoniak

Auf 0,5 bis 1 g Phenyljoddifluorid wurden bei - 75° C 10 bis 20 ml Ammoniak aufkondensiert. Das Phenyljoddifluorid (Abb. 16) reagierte sofort mit Ammoniak unter Gasentwicklung, und es entstand ein unlöslicher weißer Stoff. Nach ca. 6 bis 10 Stunden war die Gasentwicklung beendet, und nach dem Absieden des Ammoniaks ließen sich Jodbenzol und Ammoniumfluorid nachweisen.

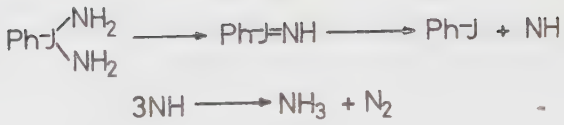
Die langsame Reaktion ist dadurch zu erklären, daß das Phenyljoddifluorid am Boden des Reaktionsgefäßes in einem Stück erstarrte und vom Ammoniak nur von einer Seite angegriffen werden konnte.

Das entstandene Gas wurde nach dem Ausfrieren des Ammoniaks massenspektroskopisch untersucht: Es bestand fast nur aus Stickstoff neben einigen Prozenten Wasserstoff.

Die Reaktion dürfte über ein intermediäres J-Diamino-Jodbenzol verlaufen sein, das sofort unter Ammoniakabspaltung zum Phenyljodosoimin reagierte. Dieses ist ebenfalls nicht beständig und geht in Jodbenzol und Nitren über, das nun seinerseits in Ammoniak und Stickstoff disproportioniert.



(17)



(18)

Würde sich das intermediär bildende J-Diamino-Jodbenzol direkt zu Jodbenzol zersetzt haben, dann müßte Hydrazin entstanden sein.
Hydrazin wäre auch zu erwarten, wenn die Ammonolyse von Phenyljoddifluorid über die Stufe des Monofluoramin verläuft. Denn nach O. Th. Krefft (26) reagieren Monofluoramin und Ammoniak in 65 iger Ausbeute zu Hydrazin.

3.3.6. Die Reaktion von Phenyljoddifluorid mit Äthylamin

Bei dieser Umsetzung sollte geprüft werden, ob ein N-Alkylsubstituiertes Phenyljodosoimin beständig ist.

Eine auf - 20° C gekühlte Lösung von 1 g Phenyljoddifluorid in 50 ml Chloroform wurde tropfenweise mit einem dreimolaren Überschuß von Äthylamin versetzt. Es fiel sofort ein weißer Niederschlag von Äthylammoniumfluorid aus, der nach dem Erwärmen der Lösung auf Zimmertemperatur abfiltriert wurde. Das Lösungsmittel ließ sich durch eine schonende Vakuumdestillation entfernen, und es blieben einige Tropfen eines gelben Öls zurück. Um aus diesem Öl letzte Spuren von Äthylamin und Chloroform zu entfernen, wurde es unter starkem Rühren für kurze Zeit mit einer Hochvakuumapparatur verbunden.

Das IR-Spektrum des so behandelten Öls ist in Abb. 17 wiedergegeben worden. Dem Spektrum ist zu entnehmen, daß als Hauptprodukt wieder Jodbenzol (Vergleichsspektrum Abb. 18) entstanden ist. Neben dem Jodbenzol mußte sich aber wegen der

zusätzlichen Absorption bei 2960 cm^{-1} eine Verbindung gebildet haben, die aliphatisches CH enthält. Die Schultern bei 740 und 765 cm^{-1} können ebenfalls auf sie zurückgeführt werden, genau wie die Bande bei 540 cm^{-1}. Gaschromatographische Untersuchungen des entstandenen Öls zeigten als einzige Komponente Jodbenzol. D. h. im Jodbenzol waren weder Chloroform noch Ätylamin enthalten, und bei der unbekannten Verbindung mußte es sich um einen nicht flüchtigen Stoff handeln.

Die sehr geringen Mengen des erhaltenen Reaktionsproduktes erlaubten keine Isolierung der im Jodbenzol gelösten unbekannten Verbindung.

Die im IR-Spektrum des Jodbenzols auftretenden zusätzlichen Absorptionsfrequenzen sind gut mit einem N-Ätyl-Phenyljodosoimin in Einklang zu bringen. Die für die C_2H_5-Gruppe charakteristische Absorption liegt bei 2960 cm^{-1}. Die Bande bei 540 cm^{-1} könnte einer J=N-Doppelbindung zugeordnet werden, da J-N-Einfachbindungen erfahrungsgemäß bei niedrigeren Wellenzahlen liegen. C-N-Valenzschwingungen treten in der Regel zwischen 1300 bis 800 cm^{-1} auf, und eine der beiden neuen Schultern bei 740 bzw. 765 cm^{-1} könnte auf eine derartige Schwingung zurückzuführen sein. Es ist aber auch möglich, daß die C-N-Valenzschwingung von anderen in diesem Bereich liegenden Absorptionen überdeckt wird.

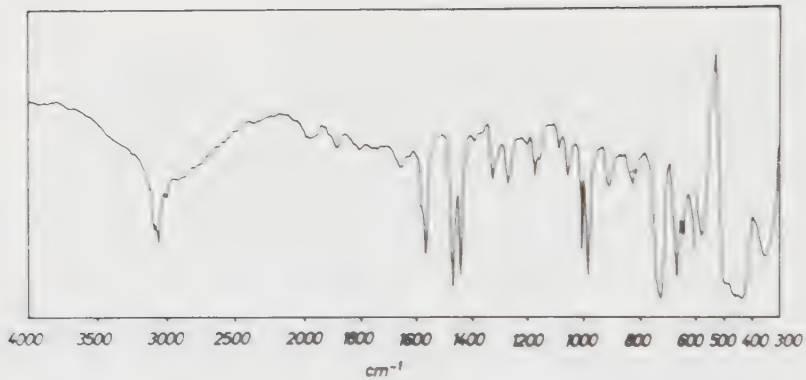


Abb. 16 IR-Spektrum von Phenyljoddifluorid

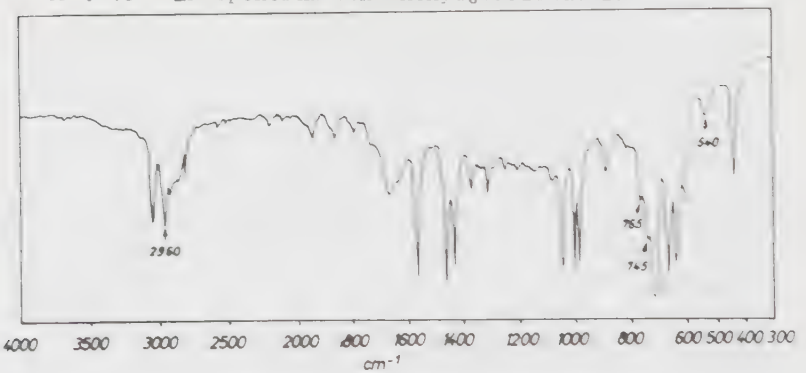


Abb. 17 IR-Spektrum des Reaktionsproduktes

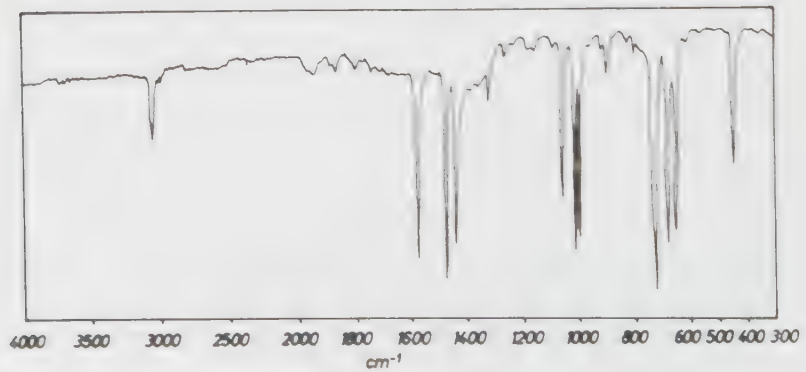


Abb. 18 IR-Spektrum von Jodbenzol

3.3.7. Die Reaktion von Jodosobenzol mit Ammoniak

Jodosobenzol war bei - 40° C in Ammoniak völlig unlöslich, und es trat keine Reaktion ein. Bei Zimmertemperatur in einem Autoklaven wurden dagegen 0,5 g Jodosobenzol in 150 ml Ammoniak quantitativ ammonolysiert. Es entstand dabei eine im Ammoniak unlösliche weiße Substanz, und die darüber befindliche Lösung wurde gelbbraun verfärbt. Die unlösliche Substanz ließ sich im Zweischenkelautoklaven durch Abdekantieren von der Lösung trennen. Beim vorsichtigen Absieden des Ammoniaks bei - 30° C blieben einige Tropfen von zwei miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten zurück. Beide Flüssigkeiten ließen sich gaschromatographisch und IR-spektroskopisch eindeutig als Wasser und Jodbenzol identifizieren. Das IR-Spektrum der wässrigen Phase zeigte zusätzlich noch eine starke Absorption bei 2150 cm^{-1}, die auf Ammoniumazid hindeutet. Die weiße in Ammoniak unlösliche Substanz war Ammoniumjodat. Es lagen 2 - 3 % der Ammoniumjodat-Menge vor, die sich theoretisch bilden könnte. Die Hauptreaktionsprodukte waren folglich Jodbenzol und Wasser.

Es hatte also eine Ammonolyse stattgefunden und das entstandene Phenyljodosoimin zersetzte sich, wie bereits bei der Ammonolyse von Phenyljoddifluorid diskutiert wurde, über ein Nitren zu Ammoniak und Stickstoff.

$$\text{Ph-J=O} + \text{H}_2\text{NH} \longrightarrow \text{Ph-J=NH} + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Ph-J=NH} \longrightarrow \text{Ph-J} + \text{NH} \qquad (19)$$

$$3\text{NH} \longrightarrow \text{NH}_3 + \text{N}_2$$

In einer Nebenreaktion disproportionierte Jodosobenzol über Jodobenzol zu Ammoniumjodat. Gleichzeitig entstand wieder Jodbenzol und eine Jod-freie Phenylkomponente; letztere konnte nicht gefunden werden. Weiterhin ist anzunehmen, daß sich in einer Nebenreaktion geringe Mengen von Ammoniumazid gebildet haben.

3.3.8. Die Reaktion von Jodobenzol mit Ammoniak

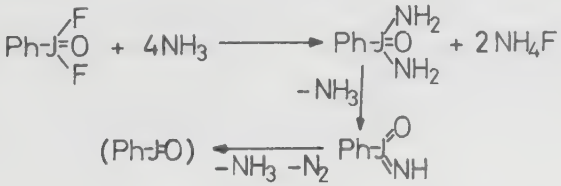
Jodobenzol war in Ammoniak bei - 40° C völlig unlöslich, und es trat keine Reaktion ein. Bei Zimmertemperatur in einem Autoklaven wurden jedoch 100 mg Jodosobenzol in 150 ml Ammoniak innerhalb von 12 Stunden quantitativ ammonolysiert. Eines der Hauptreaktionsprodukte war Ammoniumjodat. Es waren weder Jodbenzol noch Anilin nachzuweisen. Die Jod-freie Phenylkomponente konnte wegen ihrer geringen Konzentration nicht identifiziert werden. Sie hat im IR-Spektrum eine charakteristische Absorptionsbande bei 1740 cm^{-1}, was auf eine -N=N-Doppelbindung, also Azobenzol, hinweist. Eine chromatographische Trennung der phenylhaltigen Reaktionsprodukte deutete ebenfalls auf Azobenzol hin.

Da Azobenzol mit Wasserdampf ziemlich flüchtig ist, wäre denkbar, daß es sich beim Absieden des Ammoniaks mit verflüchtigte und nur geringe, schwer nachzuweisende Mengen im Autoklaven zurückblieben.

3.3.9. Die Reaktion von Phenyljodofluorid mit Ammoniak

Auf 1 g Phenyljodofluorid wurden 150 ml Ammoniak bei - 90° C aufkondensiert. Beim Tauen des Ammoniaks trat sofort eine Gasentwicklung ein, es bildete sich ein weißer Niederschlag, und die Lösung färbte sich braun. Das entstandene Gas war wahrscheinlich Stickstoff, der sich in Analogie zur Reaktion von Phenyljoddifluorid mit Ammoniak über ein intermediär auftretendes Nitren bildete. Der weiße Niederschlag bestand aus Ammoniumfluorid und Ammoniumjodat. Als phenylhaltige Komponenten wurden Jodbenzol, Anilin und eine braune Festsubstanz gefunden. Bei dieser Festsubstanz kann es sich um ein oxydiertes Anilin-Derivat handeln.

Die Ammonolyse von Phenyljodofluorid ist so zu verstehen, daß zuerst Fluor abgespalten wird. Dabei bildete sich Ammoniumfluorid, Stickstoff und Jodosobenzol. Das intermediäre Jodosobenzol disproportionierte dann zu Jodbenzol, Ammoniumjodat und Anilin.



(20)

$$(3\,PhJO) + 2\,NH_3 \longrightarrow 2\,PhJ + PhNH_2 + NH_4JO_3$$

Es ist also ein unterschiedliches Reaktionsverhalten von Jodosobenzol mit Ammoniak festzustellen. Während bei Zimmertemperatur eine direkte Ammonolyse zu Jodbenzol und Wasser erfolgt (Kap. 3.3.7.), tritt bei einem intermediär entstehenden Jodosobenzol bei - 35° C eine Disproportionierung ein.

3.3.10. Die Reaktion von Diphenyljodoniumbromid mit Ammoniak

Es sind mehrere Salze des Diphenyljodonium-Kations bekannt. Die dazugehörige Base, das Diphenyljodoniumhydroxid, existiert nicht in freier Form, sondern wird als starke Base nur in wässriger, stark alkalischer Lösung freigesetzt. Es sollte bei dieser Umsetzung geprüft werden, ob sich im Gegensatz zum Diphenyljodoniumhydroxid die freie Ammonobase, das Diphenyljodoniumamid, isolieren läßt.

Diphenyljodoniumbromid war in Ammoniak sowohl bei - 35° C als auch bei Zimmertemperatur in einem Autoklaven völlig unlöslich, und es trat keine Reaktion ein. Deshalb wurden 1,4 g Diphenyljodoniumbromid bei - 35° C mit 0,15 g Natriumamid in Ammoniak umgesetzt. Es war eine Reaktion zu beobachten, und nach dem Absieden des Ammoniaks trat eine ziemlich heftige Explosion ein. Die Explosion kann durch feuchte Luft verursacht worden sein, die in das Reaktionsgefäß gelangte und hier mit überschüssigem Natriumamid reagierte. Auf einer größeren Glasscherbe des Reaktionsgefäßes waren mehrere Substanzen zu erkennen. Eine davon war Anilin.
Weitere Versuche zur Darstellung eines Diphenyljodoniumamids wurden nicht unternommen.

3.3.11. Zusammenfassung der Reaktionen von polyvalenten aromatischen Jodverbindungen mit Ammoniak

Alle Reaktionen von polyvalenten Jodbenzol-Derivaten mit Ammoniak sind durch die stark oxydierenden Eigenschaften des Jods in diesen Verbindungen gekennzeichnet. Die in der beschriebenen Versuchsreihe gesuchte Jod-Stickstoff-Verbindung, das Phenyljodosoimin, ist wegen der stark oxydierenden Wirkung des hier +3-wertigen Jods nicht beständig, und es zersetzt sich zu Jodbenzol und Nitren. Das Nitren dispropor-

tioniert weiter zu Ammoniak und Stickstoff.
Es liegen aber Hinweise dafür vor, daß ein N-Äthyl-Phenyljodosoimin beständig ist. Diese Verbindung wurde aus Phenyljoddifluorid und Äthylamin erhalten.

Die Ammonolyse von Phenyljoddichlorid dürfte nach einem anderen Reaktionsmechanismus verlaufen als die von Phenyljoddifluorid, obwohl in beiden Fällen die gleichen Reaktionsprodukte, ein Ammoniumsalz, Jodbenzol und Stickstoff entstehen.
Beim Phenyljoddichlorid erfolgt als Primärreaktion eine heterolytische Ablösung des Chlors unter Bildung von Jodbenzol, Ammoniumchlorid und Chloramin. Das Chloramin zersetzt sich dann weiter in Ammoniumchlorid und Stickstoff.
Dagegen entstehen beim Phenyljoddifluorid primär Ammoniumfluorid und J-Diamino-Jodbenzol bzw. das ammoniakärmere Phenyljodosoimin, und dieses zersetzt sich weiter zu Jodbenzol, Ammoniak und Stickstoff.
Während also beim Phenyljoddichlorid direkt eine Reduktion zu Jodbenzol erfolgt, dürfte die Ammonolyse von Phenyljoddifluorid über die Stufe eines Phenyljodosoimin verlaufen.

Bei der Ammonolyse von Phenyljoddiacetat entstehen Ammoniumacetat, Jodbenzol und Stickstoff.

Die Ammonolyse von Jodosobenzol liefert Jodbenzol und Wasser. Sie dürfte ebenfalls über Phenyljodosoimin verlaufen.

Jodobenzol disproportioniert sich in Ammoniak zu Jodbenzol, Ammoniumjodat, und wahrscheinlich entsteht als jodfreie Komponente Azobenzol.

Bei der Ammonolyse von Phenyljodofluorid lassen sich Ammoniumfluorid, Ammoniumjodat, Jodbenzol, Anilin und Stickstoff nachweisen.

EXPERIMENTELLER TEIL

4. Apparativer Teil

4.1. Die Tieftemperaturküvette

4.1.1. Allgemeines

Die IR-Messungen bei tiefen Temperaturen wurden mit der von L. Bayersdorfer entworfenen Tieftemperaturküvette durchgeführt. Ihr Aufbau wurde bereits (13) ausführlich beschrieben.
Diese Küvette ist ursprünglich zum Vermessen von Lösungen konstruiert worden, die bei tiefen Temperaturen eingefüllt werden können. Für das Vermessen der extrem temperaturempfindlichen Ammoniakaddukte des Jodstickstoffs sind einmal rein mechanische Verbesserungen an der Bayersdorferschen Küvette notwendig gewesen, und zum anderen mußte sie für die Messungen im Bereich $\nu < 200\ cm^{-1}$ hergerichtet werden. Außerdem ist eine spezielle Methode entwickelt worden, die es gestattet, von Festsubstanzen bei tiefen Temperaturen "Nujol-Spektren" im fernen IR bis zu $\nu = 33\ cm^{-1}$ aufzunehmen.

4.1.2. Mechanische Verbesserungen an der Bayersdorferschen Tieftemperaturküvette

Der ursprünglich zur Abdeckung der Küvette (Abb. 20) verwendete Plexiglasdeckel wurde durch einen Novotexdeckel 1 ersetzt, weil beim Abkühlen mit flüssigem Stickstoff Risse im Plexiglas auftraten. Novotex (ein Kunststoff aus Phenolharz mit Leineneinlagen, hergestellt von der Firma AEG Kassel) ist durch seinen Schichtenaufbau elastischer und damit als Werkstoff bei tiefen Temperaturen besser geeignet.

Beim festen Verschrauben des Deckels auf dem Vakuummantel der Zelle riß das Aluminiumgewinde leicht aus. Aus diesem Grunde wurde das Aluminiumgewinde aufgebohrt und eine Stahlgewindebuchse (in Abb. 20 nicht sichtbar) fest eingepreßt. Die Stahlgewindebuchse wurde durch seitliche Stifte gesichert.

Unmittelbar unterhalb der äußeren IR-Fenster der Zelle wurden ausgefräste Aluminiumbacken 3 angebracht. Sie verhinderten, daß die mit Fett angefrorenen Fenster beim Erwärmen der Zelle abfielen.

Um die Kühlintensität innerhalb der Zelle zu steigern, wurde der Kühlflüssigkeitskanal 4 auf 3 mm aufgebohrt.

Beim Vermessen von "Nujol-Spektren" bei tiefen Temperaturen wurde in das Fenster des inneren Aluminiumblocks ein zweiteiliger konischer Halterungsring 5 (in Abb. 19 und 20) aus Kupfer für die beiden Polyäthylenfenster (0,5 mm dick) eingesetzt. Der obere Klemmring 6 war durch drei Schrauben 10 am Aluminiumblock der Küvette befestigt.

L. Bayersdorfer ließ während der Messung die Tieftemperaturküvette evakuiert, um die Kälteübertragung vom inneren gekühlten Aluminiumblock auf den äußeren Vakuummantel und die Cäsiumjodid-Fenster möglichst kleinzuhalten. Da unterhalb von 200 cm^{-1} Salzfenster nicht mehr IR-durchlässig sind, wurden als äußere Küvettenfenster (in Abb. 20 anstelle von 9) 0,1 mm-Polyäthylenfolien verwendet. Stärkeres Polyäthylen als äußere Küvettenfenster besitzt eine zu große Energieabsorption. Wegen der dünnwandigen Fenster stand die Küvette nicht mehr unter Vakuum. Durch das Aufheben des Vakuums vereisten die Polyäthylenfenster ziemlich schnell und mußten während der ganzen Messung mit geheiztem Bombenstickstoff gespült werden.

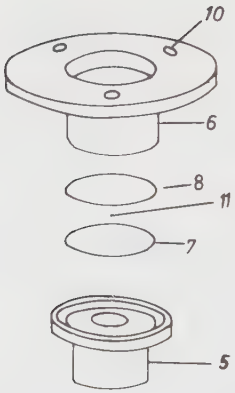


Abb. 19
Konischer Halterungsring aus Kupfer für die Polyäthylenfolien

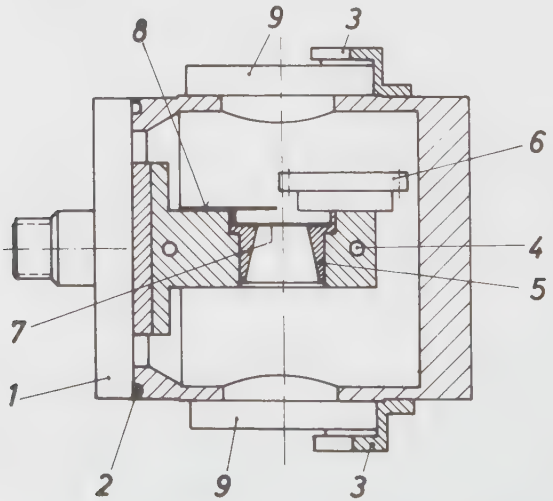


Abb. 20
Querschnitt durch die Tieftemperaturküvette

Legende zu Abb. 19 und 20

1. Novotexdeckel
2. Dichtungsring
3. Aluminiumbacken
4. Kühlkanal
5. Halterungsring
6. Klemmring
7. untere Polyäthylenfolie
8. obere Polyäthylenfolie
9. Plexiglasplatten
10. Schrauben
11. Substanzprobe

Das Aufheizen des Stickstoffs geschah in einem 20 cm langen Stahlrohr, in dem sich zwei 500 Watt-Heizsprialen befanden, deren Leistung mit einem Transformator geregelt werden konnte. Die Heizleistung war bei - 120° C Zelltemperatur so einreguliert, daß der Stickstoff bei mäßiger Strömungsgeschwindigkeit (ca. 1/2 atm. Überdruck am Reduzierventil der Bombe) an den Polyäthylenfenstern eine Temperatur von + 40° C hatte. Wenn er stärker aufgeheizt wurde, verzogen sich die dünnen Polyäthylenfolien. Der heiße Stickstoff wurde in zwei kurzen dünnen Teflonschläuchen auf die IR-Fenster geleitet; die Teflonschläuche waren über einen dickeren Tombakschlauch mit der Heizung verbunden.

4.1.3. "Nujol-Spektren" bei tiefen Temperaturen

Für das Vermessen von Feststoffen, die nur bei tiefen Temperaturen beständig sind, gab es bisher keine brauchbare Methode. Bei der Entwicklung eines solchen Verfahrens war zuerst das Problem zu lösen, wie der zu vermessende Stoff auf dem IR-Fenster in dünner Schichtdicke fest haftend aufgebracht werden kann.
Erste Versuche liefen darauf hinaus, die zu vermessende Substanz in einem bei tiefen Temperaturen schmelzenden Kohlenwasserstoff, wie Pentan, Fp. = - 130° C oder Hexan, Fp. = - 94° C, aufzuschlämmen und mit Hilfe einer Kühlpipette auf das gekühlte IR-Fenster zu spritzen. Hier gefror der Kohlenwasserstoff, und die zu vermessende Probe haftete fest auf dem Polyäthylen. Ein großer Nachteil dieser Methode ist, daß die auf das Fenster gebrachten Substanzmengen nicht genau dosiert werden können. Meistens ist die Schichtdicke zu groß, es wird zuviel Energie von der Probe absorbiert, und das "Gerät machte dicht".
Um nun eine dünne Schicht der Probe auf dem Polyäthylenfenster zu erhalten, wurde daran gedacht, einen solchen Stoff zu suchen, der bei der zu messenden Temperatur die gleiche Viskosität hat, wie sie Nujol bei Zimmertemperatur besitzt. Die Probe sollte sich in der Kälte in diesem Stoff gut verreiben lassen, und er sollte nach Möglichkeit keine eigenen Absorptionsbanden zeigen. In Analogie zum Nujol - einem Kohlenwasserstoffgemisch - wurden die verschiedenen gesättigten Kohlenwasserstoffe miteinander in unterschiedlichen Konzentrationen vermischt und bei tiefen Temperaturen untersucht. Die Gemische hatten in der Nähe ihres Schmelzpunktes teilweise eine Mischungslücke, und es kristallisierten die einzelnen Komponenten nacheinander aus, während reines Nujol schon bei 0° C glasartig erstarrte.

Ferner erreichten die untersuchten Kohlenwasserstoffgemische in der Kälte auch nicht im entferntesten die Viskosität des bei Zimmertemperatur öligen Nujols. Diese Anspräche erfüllte aber ein Paraffin-Pentan-Gemisch.

Durch steigenden Zusatz von Pentan blieb Paraffin auch bei tiefen Temperaturen flüssig. Die Viskosität des Gemisches ändert sich wenig, und es zeigte im Bereich zwischen 600 und 35 cm^{-1} nur sehr schwache Absorptionsbanden bei 73, 459, 474,5 und 559 cm^{-1}. Weiterhin war der große Vorteil dieses Gemisches, daß man mit steigendem Pentanzusatz zunehmend tiefere Temperaturen erfassen konnte (bis $t \leqslant -100^{\circ}$ C). Mit zunehmender Pentankonzentration, d. h. mit abnehmender Temperatur wurde das Gemisch milchig-trübe, was aber die IR-Messung in keiner Weise störte.

Im Zusammenhang mit der sich im infrarotem Licht des Gerätes eventuell erwärmenden Probe wurde auch die Wärmeableitung an dem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Aluminiumblock untersucht. Ein gut die Wärme ableitendes, feinmaschiges Platinnetz sollte als Fenstermaterial an Stelle von Polyäthylen verwendet werden. Die Energieverluste im Spektrographen waren allerdings so groß, daß diese Idee nicht weiter verfolgt wurde.
Außerdem haben Temperaturmessungen mit einem Thermoelement, das mit Paraffin auf dem Polyäthylenfenster der Küvette festgefroren war, ergeben, daß im IR-Gerät kein Temperaturgradient zwischen dem Fenster und dem umgebenden Aluminiumblock bestand.

4.1.4. Handhabung der Tieftemperaturküvette

Die beiden Öffnungen im Vakuummantel der Tieftemperaturküvette (Abb. 20) wurden mit Plexiglasplatten 9 und Hochvakuumfett verklebt. Danach wurde die Küvette flach auf einen Laborkorkring gelegt, so daß die verklebten Öffnungen waagerecht zu liegen kamen. Auf den kühlbaren Aluminiumblock der Zelle, in dem sich der untere Teil des konischen Halterungsringes 5 (Abb. 19 und 20) mit einer Polyäthylenfolie 7 befindet, wurden seitlich von diesem eine zweite Polyäthylenfolie 8 und der obere Klemmring 6 mit den drei Schrauben gelegt. Das Ganze wurde vorsichtig in den flach liegenden Vakuummantel eingeführt und mit diesem fest verschraubt. Über die so zusammengesetzte Küvette wurde vorsichtig, damit die Polyäthylenfolie und der Klemmring nicht vom Aluminiumblock fliegen, ein großer Plastikbeutel gezogen. Der Plastikbeutel enthielt eine Glashülse (NS 14,5), die auf den Glashahn im Vakuummantel der Küvette (in Abb. 20 nicht eingezeichnet) gesetzt wurde. Über diese Schliffverbindung wurde die Küvette ca. 1/2 Stunde mit gereinigtem Bombenstickstoff feuchtigkeitsfrei gespült. Der Stickstoff entwich dabei durch ein kleines Loch (Ø = 1 mm) in einer der beiden Plexiglasplatten in den Plastikbeutel hinein, der außerdem noch zusätzlich mit Bombenstickstoff gespült wurde. Nachdem der Schlauch für die Kühlung mit flüssigem Stickstoff an der Küvette befestigt war, wurde der Plastikbeutel mit einem dünnen Draht möglichst dicht verschlossen. Jetzt wurde die Kühlung eingeschaltet, nachdem vorher auf dem Regelgerät die Solltemperatur eingestellt wurde, bei der die Probe in die Tieftemperaturzelle eingefüllt werden sollte. Die inneren Fenster der Küvette, zwischen denen die Probe direkt vermessen wurde, befanden sich in einem doppelten Stickstoffgegenstrom, und es konnte so überhaupt keine Feuchtigkeit beim Abkühlen an sie gelangen. Nach Erreichen der Solltemperatur wurde etwas gewartet, damit sich ein

völliger Temperaturausgleich auf den beiden Polyäthylenfolien einstellen konnte.

Messungen mit einem Thermoelement ergaben, daß nach ca. zwei bis drei Minuten die Polyäthylenfolie im Halterungsring die Temperatur des Aluminiumblocks angenommen hatte. Lediglich bei Temperaturen t $<$ - 100° C dauerte der Temperaturausgleich entsprechend länger .

Unmittelbar über der oberen Plexiglasplatte befand sich ein Schlitz im Plastikbeutel, der mit Tesafilm verklebt war. Diese Verklebung wurde geöffnet, die Plexiglasplatte 9 beiseite geschoben und die Stickstoffspülung auf ein Maximum gestellt. Danach wurde ein Tropfen der in Paraffin-Pentan verriebenen Probe mit einem Spatel oder mit einer Kühlpipette möglichst schnell auf die im Halterungsring befindliche Polyäthylenfolie 7 gegeben. Mit einer Pinzette wurde die zweite Folie 8 in den Halterungsring 5 geschoben und der obere Klemmring 6 darüber gesetzt. Durch Drehen der oberen Folie 8 mit der Pinzette ließ sich der Substanzfilm gleichmäßig und in dünner Schichtdicke zwischen den Fenstern verteilen. Man mußte jetzt den Klemmring im Aluminiumblock verschrauben (Abb. 19 und 20), den Aluminiummantel der Küvette mit der Plexiglasplatte 9 wieder verschließen und den Schlitz im Plastikbeutel mit Tesafilm verkleben. Bei mäßigem Stickstoffgegenstrom wurde die Zelle auf - 160° C abgekühlt, und nach einiger Zeit wurden die Kühlung und die Stickstoffspülung abgeschaltet. Unmittelbar am IR-Gerät wurden die Plexiglasplatten gegen die äußeren Polyäthylenfenster ausgetauscht; danach wurde der Plastikbeutel über der Tieftemperaturküvette entfernt. Im Gerät selbst mußten die Schläuche der bereits vorher angeheizten Fensterspülung und die Kühlung sofort angeschlossen werden. Dann wurde die Küvette im IR-Gerät sorgfältig abgedeckt, damit möglichst wenig Feuchtigkeit an die äußeren Fenster und an den Mantel der Küvette gelangen konnte. Danach wurde mit der Messung begonnen.

4.2. Das Reaktionsgefäß für die Darstellung von Stickstofftrijodid-x-Ammoniak

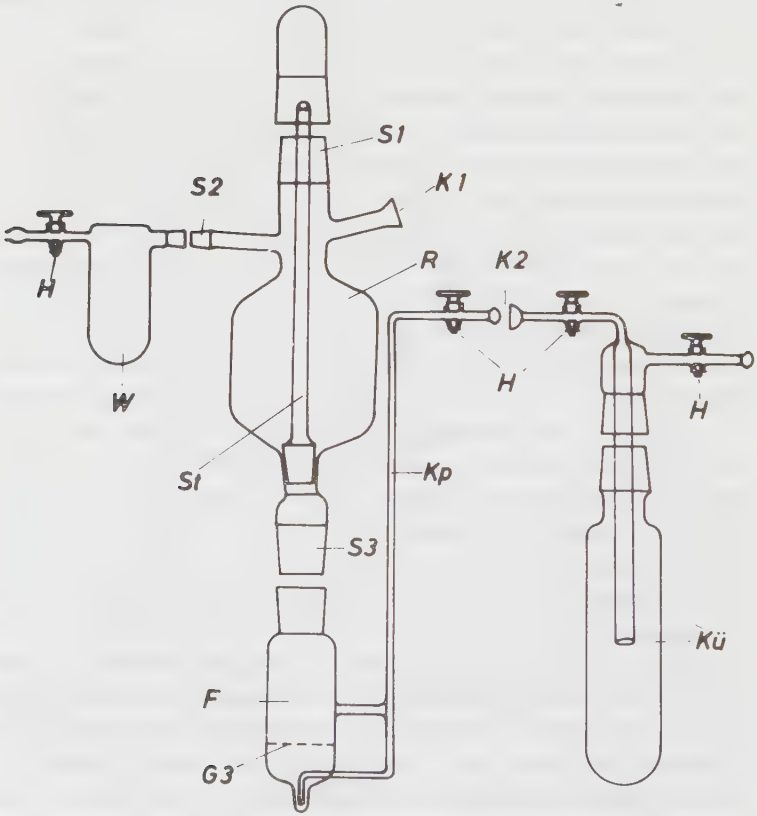


Abb. 21: Reaktionsgefäß für die Darstellung von Stickstofftrijodid-x-Ammoniak

Legende zu Abb. 21

R Reaktionsgefäß
S1 Schliff NS 29
S3 Schliff NS 29
S2 Schliff NS 14,5
K1 Kugelschliff S
K2 Kugelschliff S
St eingeschliffener Glasstöpsel
F Frittengefäß
G3 Filterplatte
Kp Kapillarrohr
H Durchgangshähne
Kü Kühlfalle
W Gefäß für Waschflüssigkeit

Für die Herstellung von Substanzen in flüssigem Ammoniak wurde die in (12) beschriebene Hochvakuumapparatur verwendet. Dort wurde das in Abb. 21 beschriebene Gefäß über den Kugelschliff K1 angesetzt. Das Gefäß hatte einen Inhalt von 400 ml. Der obere Schliff S1 diente zur Entnahme des Reaktionsproduktes und der seitliche Schliff S2 zum Eingießen von Waschlösungen mit dem Gefäß W. Der eingeschliffene Stöpsel St ließ nach seiner Entfernung durch S1 das Reaktionsprodukt auf die Fritte F fließen. Die Fritte (Porengröße der Filterplatte wahlweise G3 oder G4) konnte über den Schliff S3 vom Reaktionsgefäß entfernt werden. Das Lösungsmittel und die Waschlösungen wurden über das Kapillarrohr Kp in eine Kühlfalle Kü gesaugt. Fritte und Kühlfalle waren ebenfalls über Kugelschliffe K2 und Durchgangshähne H miteinander verbunden. Die mehrfache Verwendung von Kugelschliffen gab dem Gerät Elastizität und erhöhte damit die Haltbarkeit.

5. Präparativer Teil

5. 1. Darstellung der verschiedenen Stickstofftrijodid-Ammine

5.1.1. Darstellung von Stickstofftrijodid-1-Ammoniak

Stickstofftrijodid-1-Ammoniak wurde aus einer Jodchloridlösung und verdünntem wässrigem Ammoniak hergestellt. Das Stickstofftrijodid-1-Ammoniak ließ sich durch Abfritten über einer kühlbaren Doppelmantelfritte (16) und Waschen mit Eiswasser von gleichzeitig entstandenem Ammoniumchlorid trennen. Anschließend wurde die Probe mit wenig eisgekühltem Äthanol wasserfrei und zuletzt mit gekühltem Äther äthanolfrei gewaschen.

5.1.2. Darstellung von Stickstofftrijodid-3-Ammoniak

Die auf - 37° C gekühlte Doppelmantelfritte, auf der sich das ätherfeuchte Stickstofftrijodid-1-Ammoniak befand, wurde kurzzeitig evakuiert (Explosionsgefahr!); anschliessend wurde sofort Ammoniak aufkondensiert. Nach ca. 1 Stunde hatte sich quantitativ grünes Stickstofftrijodid-3-Ammoniak gebildet. Das Ammoniak wurde abgesaugt, und die Probe wurde mit gekühltem Äther und gekühltem Pentan gewaschen.

5.1.3. Darstellung von Stickstofftrijodid-x-Ammoniak

Die eigentliche Darstellung des roten Stickstofftrijodid-x-Ammoniak erfolgte nach dem in meiner Diplomarbeit (12) ausgearbeiteten Verfahren, das noch einmal kurz skizziert

werden soll, weil es an einigen Stellen verändert wurde.

Eine Chloroform-Jodbromid-Lösung wurde in einem speziellen Reaktionsgefäß (Kap. 4.3) mit flüssigem Stickstoff eingefroren und eine entsprechende Menge Ammoniak aufkondensiert. Nach dem Entfernen der Kühlung schmolzen Chloroform und Ammoniak, und es bildete sich ein Zweiphasengemisch, aus dem ein schwarzer, flockiger Niederschlag eines Stickstofftrijodid-Derivats ausfiel. Jetzt wurden durch intensives Rühren mit einem Magnetrührer Chloroform und Ammoniak miteinander vermischt, und bei - 90° C bildete sich nach einiger Zeit purpurrotes Stickstofftrijodid-x-Ammoniak. Als Nebenprodukt entstand gelöstes Ammoniumbromid. Es wurde durch Abfritten der Reaktionslösung und durch dreimaliges Auswaschen mit Chloroform-Ammoniak des jeweils mit einem Magnetrührer aufgewirbelten Niederschlages entfernt. Durch quantitative Bestimmung des bereits ausgewaschenen Bromids wurde der Reinheitsgrad des Stickstofftrijodid-x-Ammoniak kontrolliert. Eingesetzt wurden bei - 90° C 2231 mg Jodbromid in 240 ml Chloroform und 120 ml Ammoniak. Die Reaktionslösung enthielt 95 % des eingesetzten Bromids. Die Waschlösungen, bestehend aus 80 ml Chloroform und 40 ml Ammoniak, enthielten noch:

1. Waschlösung = 3,72 % Bromid
2. " = 0,2 % "
3. " = - "

Der Fehlbetrag von 1 % des eingesetzten Bromids läßt sich auf verlorengegangenes Lösungsmittel beim Abfritten zurückführen.

Das Auswaschen des überschüssigen Ammoniaks erfolgte mehrere Male mit jeweils abgeschwächter Intensität. Als erstes wurde mit stark Ammoniak lösendem Äther gewaschen. Danach mit einem Äther-Pentan-Gemisch, in dem die Ammoniaklöslichkeit je nach der Pentankonzentration herabgesetzt war, und zum Schluß wurden letzte Spuren von Äther mit reinem Pen-

tan beseitigt. Beim Auswaschen des Lösungsmittel-Ammoniak war zu beobachten, daß sich die purpurrote Farbe der Substanz nach rotbraun verfärbt.

5.1.4. Darstellung von Stickstofftrijodid-y-Ammoniak

Das rote Stickstofftrijodid-x-Ammoniak wurde bei - 90°C mit getautem Äther überschichtet und 2 bis 4 Stunden auf - 76 bis - 74° C erwärmt. Es fand dabei eine Addukt-Ammoniakabgabe unter gleichzeitiger Schwarzfärbung der Substanz statt. Der ammoniakhaltige Äther wurde abgefrittet und das schwarze Stickstofftrijodid-y-Ammoniak mehrmals mit getautem Pentan ätherfrei gewaschen.

5.2. Präparation der Proben für IR-Aufnahmen bei tiefen Temperaturen

Die gekühlten pentanfeuchten Substanzen wurden unter Feuchtigkeitsausschluß mit einem Paraffin-Pentan-Gemisch (Tab. 4) überschichtet, das vorher auf die Temperatur der zu vermessenden Probe gebracht wurde. Die Probe wurde dann mit dem Suspensionsmittel, durch Anlegen eines Unterdrucks an den Frittenboden (Abb. 21), durchtränkt. Danach wurde mit einem Spatel durch vorsichtiges Rühren (Explosionsgefahr) im Stickstoffgegenstrom eine Substanz-Paraffin-Pentan-Suspension hergestellt. Es empfiehlt sich den Spatel gleich bei der Herstellung der Probe in das Reaktionsgefäß zu führen; er kann dann gleichzeitig zur Entnahme der Probe in die Tieftemperaturküvette dienen.

Paraffin ml	Pentan ml	Meßtemperatur ^{o} C	Substanz
	-	+ 20	NJ_3-1-NH_3
3	1	- 60	NJ_3-3-NH_3
1	1	- 120	NJ_3-x-NH_3
1	1	- 120	NJ_3-y-NH_3

Tab. 4: Paraffin-Pentan-Mischungsverhältnisse für die vermessenen Substanzen

5.3. Darstellung der polyvalenten Jodverbindungen

5.3.1. Darstellung von Phenyljoddichlorid

Während eines Zeitraums von 3 Stunden wurde Chlor (27, 29) in eine mit Eis gekühlte Lösung von 0,5 Mol Jodbenzol in 150 ml Chloroform eingeleitet. Das Phenyljoddichlorid fiel in gelben Nadeln aus, die mit wenig Chloroform gewaschen und kurzzeitig an der Luft getrocknet wurden.
Phenyljoddichlorid gibt leicht Chlor ab und ist nicht über einen längeren Zeitraum haltbar.

5.3.2. Darstellung von Jodosobenzol

Die Darstellung von Jodosobenzol (28, 29) erfolgt durch Hydrolyse von Phenyljoddichlorid in alkalischem Medium. 0,2 Mole Phenyljoddichlorid wurden mit 50 g wasserfreiem Natriumcarbonat und 100 g Eis gründlich verrieben und dann 140 ml einer 5 n Natronlauge und 100 ml Wasser unter ständigem Rühren dazugegeben. Nach 12 Stunden wurde der grauweiße Niederschlag abgenutscht. Das entstandene Jodosobenzol wurde insgesamt 3mal in jeweils 300 ml Wasser suspendiert und wiederum abgenutscht. Zum Schluß wurde das Jodosobenzol mit wenig Chloroform gewaschen und an der Luft auf Filterpapier getrocknet.

5.3.3. Darstellung von Jodobenzol

In der Hitze disproportioniert Jodosobenzol (29,40) zu Jodobenzol und Jodbenzol.
0,5 Mole Jodosobenzol wurden mit Wasser zu einem Brei verrührt und in einem 5 l-Kolben einer intensiven Wasserdampfdestillation unterworfen. Das entstandene Jodbenzol ließ sich so vollständig entfernen, und das unlösliche Jodbenzol wurde abfiltriert und an der Luft getrocknet. Danach wurde das Jodobenzol noch mit wenig Chloroform gewaschen.

5.3.4. Darstellung von Phenyljoddifluorid

Phenyljoddifluorid (31) läßt sich am einfachsten durch Umsetzen von Jodosobenzol mit Flußsäure herstellen.

In 7 ml einer 46%igen Flußsäure wurden 5 g Kaliumbifluorid und 7 g Jodosobenzol gelöst. Es entstand beim gelinden Erwärmen in einer Platinschale ein gelbes Öl, das sich mit 28 ml Chloroform aus der wäßrigen Phase extrahieren ließ. Beide Flüssigkeiten wurden in einem Platin-Gooch-Tiegel getrennt, und anschließend wurde das Chloroform in der Platinschale vorsichtig verdampft. Phenyljoddifluorid blieb in Form eines gelben Öls zurück.
Dieses Öl ließ sich zur Kristallisation bringen, wenn es in Chloroform gelöst und langsam bei + 5° C mit Petroläther gefällt wird. Es bildete sich allmählich ein sehr feiner gelber Niederschlag, der einen Schmelzpunkt zwischen + 91 bis 93° C hatte. Aus Debye-Scherrer-Aufnahmen ging hervor, daß das so erhaltene Phenyljoddifluorid röntgenamorph ist.

Eine von H. Schmidt und H. Meinert (32) beschriebene elektrolytische Oxydation von Jodbenzol in Acetonitril mit Silberfluorid zwischen Platinelektroden ließ sich nicht reproduzieren. Das Nichtzustandekommen der Reaktion kann auf Verunreinigungen im verwendeten Silberfluorid zurückgeführt werden.

Es wurde auch versucht, Phenyljoddifluorid mit Fluorwasserstoff-Gas aus Jodosobenzol in Eisessig herzustellen, aber alle in dieser Richtung unternommenen Versuche verliefen negativ.

5.3.5. Darstellung von Phenyljodofluorid

Zur Darstellung von Phenyljodofluorid (19,33) wurde Jodobenzol in 40%iger Flußsäure in der Hitze bis zur Sättigung gelöst. Während des Erkaltens kristallisierte das Phenyljodofluorid aus, und es wurde in einem Platin-Gooch-Tiegel ausgepreßt. Die Kristalle wurden über konz. Schwefelsäure getrocknet. Fp = 215° C

Phenyljodofluorid reagiert mit feuchter Luft unter hydrolytischer Fluorwasserstoff-Abspaltung.

5.3.6. Darstellung von Phenyljoddiacetat

Phenyljoddiacetat läßt sich nach K. H. Pausacker (34) direkt aus Jodbenzol und Peressigsäure darstellen.

70 ml 30%igen Wasserstoffperoxids wurden mit 305 ml Acetanhydrid 4 Stunden bei + 40° C gerührt. Nach Zugabe von 50 g Jodbenzol wurde die Lösung über Nacht stehen gelassen. Das ausgeschiedene Phenyljoddiacetat wurde abfiltriert und die Lösung im Vakuum bis auf ein kleines Volumen eingeengt. Dabei kristallisierte weiteres Phenyljoddiacetat aus. Die

weißen Kristalle wurden mit Äther gewaschen und über Natriumhydroxid getrocknet. Fp = + 158° C

Phenyljoddiacetat ist vollkommen beständig.

5.3.7. Darstellung von Diphenyljodoniumbromid

Es wurde eine Lösung aus 12,5 ml Benzol, 65 ml Eisessig und 12,5 ml Acetanhydrid (35) hergestellt. In dieses Gemisch wurden 5 g Jodosobenzol gegeben und schließlich 5 ml konz. Schwefelsäure getropft. Die Lösung erwärmte sich dabei auf + 35° C. Nachdem sie 24 Stunden gestanden hatte, wurden 100 ml Wasser zugegeben, und das Gemisch zweimal mit Äther extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit 5 g Aktivkohle geschüttelt und anschließend filtriert. Nach Zugabe von 5 g Natriumbromid, das in wenig Wasser gelöst war, kristallisierte Diphenyljodoniumbromid aus. Es wurde abfiltriert und mit wenig Wasser und Aceton gewaschen.

5.3.8. Darstellung von Triphenylphosphinimin

Triphenylphosphinimin (36) wird am besten durch trockenes Erhitzen von Triphenylphosphin-iminium-azid mit Triphenylphosphin gewonnen.

$$[Ph_3PNH_2]N_3 + Ph_3P \xrightarrow{\Delta} 2\,Ph_3PNH + N_2 \qquad (20)$$

Es entsteht dabei etwas Bis-triphenyl-phosphin-nitrid-azid, das sich aber leicht entfernen läßt.

$$2[Ph_3PNH_2]N_3 \xrightarrow{\Delta} [Ph_3P\text{-}N\text{-}PPh_3]N_3 + NH_4N_3 \quad (21)$$

425 ml einer ätherischen 1 n HN_3-Lösung (37) wurden unter Wasserkühlung zu einer Lösung von 131 g Triphenylphosphin in 500 ml wasserfreien Äther gegeben. Beim Stehen über Nacht fiel bei gleichzeitiger Stickstoffentwicklung Triphenylphosphin-iminium-azid aus. Ohne Umkristallisation wurde es weiter verarbeitet. 0,2 Mole Triphenylphosphin-iminium-azid wurden mit 0,2 Molen Triphenylphosphin vermischt und in einem Ölbad langsam auf 180 bis 200° C erhitzt. Sobald die Stickstoffentwicklung aufgehört hatte, wurde die Schmelze abgekühlt und das Triphenylphosphinimin mit Benzol herausgelöst. Nach dem Abdestillieren des Benzols konnte Triphenylphosphinimin neben wenig Triphenylphosphin gewonnen werden. Durch kurzes Kochen in 300 bis 400 ml Cyclohexan kristallisierten ca. 80 g reines Triphenylphosphinimin aus. Fp = 125° C.

Da Triphenylphosphinimin hydrolyseempfindlich ist, wurde es unter einer Stickstoffatmosphäre gehandhabt.

LITERATURVERZEICHNIS

1) J. Jander u. E. Schmid:
Z. anorg. allg. Chem., 304, 307 (1960)

2) E. Hartl, H. Bärnighausen u. J. Jander:
Z. anorg. allg. Chem., 357, 225 (1968)

3) J. Jander, U. Engelhardt u. G. Weber:
Angew. Chem., 74, 75 (1962)

4) J. Jander u. U. Engelhardt:
Z. anorg. allg. Chem., 341, 147 (1965)

5) U. Engelhardt u. J. Jander:
Fort. d. chem. Forschung, 5, 663 (1966)

6) Th. Seliwanov:
Ber., 27, 1012 (1894)

7) F. D. Chattaway u. K. J. Orton:
Am. Chem. J., 24, 342 (1900)

8) E. Roederer:
Z. anorg. allg. Chem., 226, 144 (1936)

9) J. Fenner:
Dissertation, FU Berlin, 1970

10) J. Jander u. E. Schmid:
Z. anorg. allg. Chem., 292, 178 (1957)

11) J. Jander u. U. Engelhardt:
Z. anorg. allg. Chem., 339, 225 (1965)

12) R. Minkwitz:
Diplomarbeit, FU Berlin, 1967

13) L. Bayersdorfer:
Dissertation, TH München, 1967

14) J. Jander u. U. Engelhardt:
Chemie der Stickstoff-, Chlor-,
Brom- und Jod-Verbindungen,
Manuskript

15) K. Knuth, J. Jander u. U. Engelhardt:
Z. Naturforschg., 24 b, 1476 (1969)

16) K. Knuth:
Diplomarbeit, FU Berlin, 1968

17) H. Hartl u. D. Ullrich:
Z. Naturforschg., 24 b, 349 (1969)

18) K. Knuth:
Dissertation, Universität Heidelberg, in Vorbereitung

19) G. Willgerodt:
"Die organischen Verbindungen mit mehrwertigem Jod", E. F. Enke, Stuttgart, 1914

20) D. F. Banks:
Chem. Rev., 60, 243 (1966)

21) J. J. Musher:
Angew. Chem., 81, 68 (1969)

22) J. Goubeau:
Angew. Chem., 69, 77 (1957)

23) H. Staudinger u. J. Meyer:
Helv. chim. Acta, 2, 619 (1919)

24) H. Staudinger u. J. Meyer:
Helv. chim. Acta, 2, 75 (1921)

25) K. H. Pausacker:
J. Chem. Soc., 1989 (1953)

26) O. Th. Krefft:
Patent F, Nr. 735 020 vom 12. 4. 1932

27) G. Willgerodt:
J. prak. Chem., 33, 155 (1886)

28) G. Willgerodt:
Ber., 25, 3495 (1892)

29) Org. Synth. Coll. Vol. 3, S. 482, 1966

30) G. Willgerodt:
Ber., 29, 1571 (1896)

31) W. Bockmüller:
Ber., 64, 522 (1931)

32) H. Schmidt u. H. Meinert:
Angew. Chem., 72, 109 (1960)

33) R. F. Weinland:
Ber., 34, 2631 (1901)

34) K. H. Pausacker:
J. Chem. Soc., 107 (1953)

35) F. M. Beringer, M. Drescher, E. M. Gindler u. G. G. Lumpkin:
J. Am. Chem. Soc., 75, 2705 (1953)

36) R. Appel, G. Köhnlein u. R. Schöllhorn:
Chem. Ber., 98, 1355 (1965)

37) G. Brauer:
Handbuch d. präp. Chem., S. 430,
Enke-Verlag Stuttgart 1960

Lebenslauf

Am 1. Juni 1940 wurde ich, Rolf Minkwitz, als Sohn des Schlossers Herbert Minkwitz und seiner Ehefrau Helene Minkwitz, geb. Zimeck, in Berlin geboren.

In Zeuthen, Kreis Königs-Wusterhausen, besuchte ich von 1946 bis 1954 die Grundschule und anschließend die in Berlin gelegene Leibniz-Oberschule, an der ich 1959 die Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1959 wurde ich für das Fach Chemie an der Freien Universität Berlin immatrikuliert und legte dort im Februar 1963 die Diplomvorprüfung und im November 1967 die Diplomhauptprüfung ab. Meine Diplomarbeit "Eine Methode zur Darstellung von größeren Mengen Monojodamin-1-Ammoniak" fertigte ich im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter Leitung von Herrn Professor Dr. J. Jander an. Seit November 1967 arbeitete ich, ebenfalls unter Leitung von Herrn Professor Dr. J. Jander, an der vorliegenden Dissertation.

Vom 15. Januar 1968 an bin ich als wissenschaftlicher Assistent im qualitativen anorganischen Praktikum für Chemiker im Institut für Anorganische Chemie tätig.